

**DUE DATE SLIP****GOVT. COLLEGE, LIBRARY****KOTA (Raj )**

Students can retain library books only for two weeks at the most

BORROWER'S No	DUE DATE	SIGNATURE

आधुनिक

# कार्बनिक रसायन

MODERN ORGANIC CHEMISTRY

[पी०एम०टी० व प्रथम वर्ष टी०डी०सी० कक्षाओं के नवीन पाठ्यक्रमानुसार]

लेखक

डा० आर०एल० मिश्र तथा  
रीडर, रसायन विभाग

डा० ए०पी० भागवत  
प्रवक्ता, रसायन विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

195

B

पूर्णरूपेण संशोधित एवं परिवर्द्धित  
पंचम संस्करण

1980

रमेश बुक डिपो

प्रकाशक .

बी० एम० माहेश्वरी  
रमेश बुक डिपो, जयपुर

सर्वाधिकार सुरक्षित

मूल्य : 20'00

मुद्रक :

प्रिंट मास्टर्ज

पहाड गज, नई दिल्ली-110055.

## पचम संस्करण की भूमिका

पुस्तक का पचम संस्करण पाठकों के सामने प्रस्तुत करते हुए हमें अत्यन्त हर्ष है।

इस संस्करण को पूर्णरूपेण सशोधित एवं परिवर्द्धित कर दिया गया है तथा लगभग सभी अध्यायों में राजस्थान विश्वविद्यालय की टी. डी. सी. प्रथम वर्ष एवं राजस्थान की पी. एम. टी. की 1979 तक की परीक्षाओं में पूछे गए प्रश्नों को यथा स्थान सम्मिलित कर दिया गया है। 1980 की प्रथम वर्ष टी. डी. सी. परीक्षा से यूनिट पद्धति व प्रश्न बैंक पद्धति हटा दी गई है। अतः अब यूनिटों के अनुसार अध्यायों का वर्गीकरण समाप्त कर दिया गया है।

“कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण और नामकरण” अध्याय को काफी सशोधित कर दिया गया है और अब इस अध्याय में विद्यार्थियों को समझाने के लिए काफी उदाहरण जोड़ दिए गए हैं। पिछले संस्करण में से परिशेषिका V को हटाकर उसके स्थान पर एक नई परिशेषिका ‘समझाओ कि क्यों (Explain Why)’ दी गई है। यह परिशेषिका प्रथम वर्ष टी. डी. सी. व विशेषकर पी. एम. टी. एवं आई. आई. टी. प्रवेश प्रतियोगिता में बैठने वाले विद्यार्थियों के लिए अत्यन्त उपयोगी सिद्ध होगी।

लेखक उन सभी विद्यार्थियों एवं सहयोगियों के आभारी होंगे जो हमें अपने सुझावों से अवगत कराकर सहयोग देते रहेंगे। हम उन्हें विश्वास दिलाते हैं कि उनके सुझावों का समावेश यथासंभव किया जावेगा।

—लेखकद्वय



## प्रथम संस्करण की भूमिका

प्रस्तुत पुस्तक राजस्थान विश्वविद्यालय की प्रथम वर्ष टी० के नवीन पाठ्यक्रम के अनुसार लिखी गई है। इसे चार भागों में प्रथम भाग में सामान्य विषय जैसे पदार्थों का शोधन, उनकी पहचान के बारे में चर्चा की गई है। दूसरे भाग में कुछ प्रारम्भिक धारणाओं प्रकृति, अभिक्रियाओं की क्रियाविधियाँ एवं कार्बनिक पदार्थों का उनके नामकरण के बारे में चर्चा की गई है। तीसरे भाग में ऐलि भाग में ऐरोमैटिक यौगिकों के विषय में बताया गया है।

इस पुस्तक को मुख्य विशेषता यह है कि कार्बनिक रसायन को रोचक एवं सरल भाषा में समझाया गया है। जहाँ भी अभिक्रियाओं को उनकी क्रियाविधि देते हुए समझाया गया है।

पुस्तक में आधुनिकतम विज्ञान शब्दावली को काम में लाया गया है साथ में अंग्रेजी पार्याय भी दे दिए गए हैं।

पुस्तक की उपयोगिता बढ़ाने के लिए प्रत्येक अध्याय के अन्त (Recapitulation) दिए गए हैं और कुछ विशिष्ट परिशेषिकाएँ (जैसे "कुछ प्रमुख तुलनाएँ", "कुछ प्रमुख प्ररूपी अभिक्रियाएँ", "जबकि", "कुछ प्रमुख रूपान्तरण" और "अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों में प्रारम्भिक धारणाओं को दोहराना" भी दिये गये हैं।

विभिन्न विश्वविद्यालयों की प्रथम वर्ष टी०डी०सी० की परीक्षाओं को प्रत्येक अध्याय के अन्त में दिया गया है, ताकि विद्यार्थी परीक्षा-प्रणाली से भी परिचय प्राप्त कर सके।

आशा है कि यह पुस्तक विद्यार्थियों के लिए लाभकारी सिद्ध होगी।

पुस्तक को और अधिक उपयोगी बनाने हेतु शिक्षकों द्वारा सुझावों के लिए लेखक कृतज्ञ होंगे।

# SYLLABUS FOR FIRST YEAR T D C EXAMINATION OF RAJASTHAN UNIVERSITY

1. Tetravalency of carbon atom, Kekule Van t Hoff & Le Bel theories, Nature of covalent bond Orbital representation of covalent bond Hybridisation Orbital structures of methane, ethylene and acetylene Functional groups homologous series, classification and nomenclature of organic compounds Electronic formulae of compounds prescribed in the syllabus Concept of bond length, bond strength and bond angle

2. Alkanes (up to 5 carbon atoms) Isomerism of butanes and pentanes Free radicals and ions Substitution reaction (free radical mechanism) Alkenes and alkynes (up to 4 carbon atoms) Electrophilic and nucleophilic reagents Electrophilic addition, Markownikoff's rule, peroxide effect Industrial uses of acetylene

3. Pyrolysis Petroleum as source of hydrocarbons, cracking, knocking, octane number, synthetic petrol Electronegativity and formal charge Inductive effect, polarity of covalent bond, polarity of carbon halogen bond Monohalogen derivatives (excluding unsaturated) up to two carbon atoms Introduction to the concept of nucleophilic substitution and of carbocation, Synthetic uses of alkyl halides, saturated di and tri halogen derivatives (up to 2 carbon atoms), freons, haloform reaction

4. Preparation and synthetic uses of Grignard reagents Isomerism (chain, functional position and metamerism) Alkanols (up to 2 carbon atoms) Classification of alcohols, industrial preparation of methanol and ethanol, absolute alcohol and power alcohol Fermentation Hydrogen bonding Ether Diethyl ether

5. Alkanals and Alkanones Formaldehyde, acetaldehyde and acetone Polarity of carbon oxygen double bond, concept of nucleophilic addition (HCN addition mechanism) Polymerisation and condensation reactions (no mechanism), similarity and distinction between aldehydes and ketones Acids and Bases Ionization and resonance Effect of substituents on acid strength Alkanoic acids (Monocarboxylic acids) Industrial preparation of formic

acetic acids Derivatives of fatty acids Acetyl chloride, acetamide, acetic anhydride and ethyl acetate

✓ 6 Aliphatic amines Methyl and ethyl amines, their basic nature Hypobromite reaction, Urea

Characteristic of aromatic compounds Preparation and properties of benzene (*structure excluded*), nitrobenzene, aniline and phenol

- N.B —1 Problems based on structures and reactions of the compounds may be asked in each unit
- 2 Intersectional questions and inter-related structural problems may be asked in unit 6

# विषय-सूची

अध्याय	पृष्ठ
1. विषय प्रवेश (Introduction)	1
2. बन्धों की प्रकृति और आणविक संरचना (Nature of Bonding and Molecular Structure)	7
3. कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण तथा नामकरण (Classification and Nomenclature of Organic Compounds)	41
4. अभिक्रियाओं की क्रियाविधियाँ—एक प्रारम्भिक धारणा (Elementary Concepts about Reaction Mechanisms)	65
5. समावयवता (Isomerism)	79
6. ऐल्केन्स (पैराफिन्स या संतृप्त हाइड्रोकार्बन्स) (Alkanes—Paraffins or Saturated Hydrocarbons)	83
7. ऐल्कीन्स (Alkenes)	107
8. ऐल्काइन्स (Alkynes)	131
9. पेट्रोलियम (Petroleum)	155
10. विद्युत् ऋणात्मकता, प्रेरणिक प्रभाव और रूढ आवेश (Electronegativity, Inductive Effect and Formal Charge)	168
11. पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्न (Halogen Derivatives of the Paraffins)	177
12. कार्बोधात्विक यौगिक (Organo-Metallic Compounds)	211
13. ऐल्केनॉल्स (संतृप्त मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स) (Alkanols—Saturated Monohydric Alcohols)	222
14. ईथर (Ethers)	261
15. ऐल्केनॉल्स और ऐल्केनोन्स (ऐलिडहाइड्स और कीटोन्स) (Alkanals and Alkanones)	271
16. ऐल्केनॉइक अम्ल (मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल, वसोय अम्ल) (Alkanoic Acids)	314
17. मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न (Derivatives of Monocarboxylic Acids)	345

18	ऐमीन्स (Amines)	369
19	कार्बोनिक अम्ल का व्युत्पन्न—यूरिया (Urea)	390
20.	ऐरोमैटिक यौगिक (Aromatic Compounds)	396
21	कोयला और कोलतार का आसवन (Distillation of Coal and Coal Tar)	406
22.	बेन्जीन (Benzene)	411
23.	ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक—नाइट्रोबेन्जीन (Aromatic Nitro Compounds—Nitrobenzene)	422
24.	ऐरोमैटिक ऐमीनो यौगिक—ऐनिलीन (Aromatic Amino Compounds—Aniline)	429
25	ऐरोमैटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक—फिनोल (Aromatic Hydroxy Compounds—Phenol)	439

#### संख्यात्मक प्रश्न (Numerical Problems)

26.	संरचना सम्बन्धी संख्यात्मक प्रश्न (Numerical Problems based on Structure)	453
-----	--	-----

#### परिचोषिकाएँ (Appendices)

I.	कुछ प्रमुख तुलनाएँ (Some Important Comparisons)	483
II.	कुछ प्रमुख प्ररूपी अभिक्रियाएँ (Some Important Typical Reactions)	492
III.	क्या होता है जबकि (What Happens When)	498
IV.	कुछ प्रमुख रूपान्तरण (Some Important Conversions)	510
V.	समझाओ कि क्यों (Explain Why)	521

# विषय-प्रवेश

(Introduction)

## कार्बनिक रसायन का उदय और ऐतिहासिक प्रगति

प्राचीन रसायन के उन्नति काल में पेड़-पौधों तथा जानवरों से भिन्न-भिन्न प्रकार के पदार्थ प्राप्त किये गये। प्राचीन लोग चीनी, गोंद, रेजिन, नील आदि पदार्थों तथा निम्न प्रकार की विधियों से परिचित थे—

- (अ) अगूर की शक्कर के किण्वन (Fermentation) द्वारा शराब का बनाना।
- (ब) ऐसीटोबैक्टर एन्जाइम की उपस्थिति में शराब से सिरका (ऐसीटिक अम्ल का तनु विलयन) बनाना।
- (स) ऐल्कोहॉली पेय (Alcoholic beverages) का शोधन करके ऐल्कोहॉल की प्रतिशत मात्रा बढ़ाना।
- (द) जानवरों की वसा तथा वनस्पति तेलों से साबुन बनाना।

16वीं तथा 17वीं शताब्दी के बीच लोग पेड़-पौधों से प्राप्त पदार्थों का ताप अपघटन (Pyrolysis) करके भिन्न-भिन्न यौगिक बनाते थे। उदाहरण के लिए, लवङ्गी का भजक आसवन (Destructive distillation) करने से पाइरोलिग्निक्स अम्ल (Pyroligneous acid), अम्बर के भजक आसवन से सक्सिनिक अम्ल तथा गम बेंजोइन (Gum benzoin) के भजक आसवन से बेंजोइक अम्ल प्राप्त किया गया था।

18वीं शताब्दी के अन्त में विलायक निष्कर्षण विधि (Solvent Extraction Process) द्वारा भिन्न-भिन्न प्रकार के पदार्थ प्राप्त किये गये। 1769 से 1785 के बीच शीले (Shee'e) ने अगूर से टार्टरिक अम्ल, नीबू में सिट्रिक अम्ल, सेबों में मैनिक अम्ल, नट गॉन में गैलिक अम्ल, खट्टे दूध में लेक्टिक अम्ल तथा मूत्रीय पथरी (urinary calculi) से यूरिक अम्ल प्राप्त किया। इसके अतिरिक्त शीले ने ग्लिसरोल प्राप्त किया तथा इसकी जानवरों की वसा और वनस्पति तेलों का मुख्य भाग बताया। अन्य और भी पदार्थ पेड़-पौधों तथा जानवरों से प्राप्त किये गये।

अतः पेड़-पौधों तथा जानवरों से प्राप्त पदार्थों का ढग से अध्ययन करने के लिए जिस वस्तु से वे उत्पन्न किये गये, उसी के अनुसार वर्गीकरण किया गया। इस प्रकार वनस्पति तथा जानवरों से प्राप्त पदार्थों को **ऑर्गेनिक (Organic)** (जिसका सात्वय है पेड़-पौधों तथा जानवरों से सम्बन्धित) नाम दिया गया।

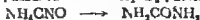
लेवॉयसिये (Lavoisier) के समय से पहले इन पदार्थों की रासायनिक संरचना के विषय में कुछ मालूम नहीं था। परन्तु उसके कठोर परिश्रम (1772-1777) के पश्चात् यह विशय हो गया है कि अधिकांश कार्बनिक पदार्थ विभिन्न गुण रखने हुए भी कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन आदि चीजों से तत्वों से मिलकर बने हैं।

वर्त्तमान (1815) ने दिखाया कि जैव यौगिकों और अजैव यौगिकों दोनों की ही अपने-अपने तत्वों से रचना भिन्न-भिन्न नियमों से होती थी। इससे उसने

निश्चय किया कि जैव यौगिक प्राणियों में जन्मजात विद्यमान किसी जैव शक्ति (Vital force) की उपस्थिति में ही तैयार हो सकते हैं, तथा वे कृत्रिम विधि से नहीं बनाए जा सकते।



फ्रेडरिक व्होलेर (1800-1882)



अमोनियम साइआनेट

यूरिया

(अकार्बनिक यौगिक)

(कार्बनिक यौगिक)

व्होलेर (Wöhler) ने 1828 में सर्वप्रथम यह स्थापित किया कि कार्बनिक पदार्थ बिना जैव शक्ति की उपस्थिति में भी प्राप्त हो सकते हैं। उसने अमोनियम सल्फेट तथा पोटेशियम साइआनेट के मिश्रण को गरम करके यूरिया (Urea) प्राप्त किया। यूरिया उस समय तक स्तन-पोषी जानवरों के मूत्र से ही प्राप्त किया जाता था।

तत्पश्चात् अनेको कार्बनिक पदार्थ अकार्बनिक पदार्थों से तैयार किये गये । उदाहरणार्थ (कोल्बे ने कार्बन डाइनल्फाइट ( $CS_2$ ) से ऐसीटिक अम्ल प्राप्त किया) अनेको कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण से यह निःसन्देह सिद्ध हो गया कि कार्बनिक पदार्थों की प्राप्ति के लिए किसी भी जैव शक्ति की आवश्यकता नहीं है ।

अतः शब्द ऑर्गेनिक का अर्थ ठीक नहीं बैठता, लेकिन फिर भी इन पदार्थों के, जो रासायनिक गुणों में समानता रखते हैं, वर्गीकरण की सुविधा के लिए, इसी नाम को रहने दिया है । कार्बनिक पदार्थों के मुख्य गुण कार्बन परमाणु के कारण हैं । कार्बन परमाणुओं में एक दूसरे से संयुक्त होने का एक विशेष गुण है । लगभग दस लाख से अधिक कार्बनिक पदार्थ आजकल ज्ञात हैं ।

इस प्रकार कार्बनिक रसायन की परिभाषा निम्न प्रकार दी जाती है :

“कार्बनिक रसायन वह रसायन है जिसमें धात्विक कार्बाइडो, कार्बन मोनो-क्साइड, कार्बन डाइऑक्साइड, साइकाबोनेटो तथा कार्बोनेटो को छोड़कर अन्य कार्बनिक पदार्थों का अध्ययन किया जाता है ।”

अध्ययन का पृथक् क्षेत्र—कार्बनिक रसायन

किसी विद्यार्थी के लिए यह स्वाभाविक प्रश्न है कि “कार्बनिक रसायन अध्ययन के लिए पृथक् क्षेत्र क्यों बनाता है ?” कार्बनिक यौगिकों के अलग अध्ययन के निम्नांकित स्पष्ट कारण हैं—

(क) कार्बनिक यौगिकों की संख्या दस लाख से भी अधिक है जबकि दोष तत्वों के सभी यौगिकों की संख्या एक लाख से कम है । व्यावहारिकता से यह लगभग असम्भव है कि अकार्बनिक रसायन शास्त्र के एक अध्याय ‘कार्बन’ में इतने अधिक कार्बनिक यौगिकों को पढ़ा जाय ।

(ख) कार्बनिक यौगिक अपने अधिकांश गुणों में अकार्बनिक यौगिकों से भिन्न हैं ।

कार्बनिक यौगिकों के कुछ विशेष गुण नीचे दिये जाते हैं जिनसे स्पष्ट होगा कि कार्बनिक और अकार्बनिक यौगिकों की भिन्नता कार्बन की संरचना और संयोजकता बल पर आधारित है ।

(1) यौगिकों की संरचना—कार्बनिक यौगिक कुछ ही तत्वों जैसे कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन आदि में मिलकर बन हैं । जबकि अकार्बनिक पदार्थ विभिन्न प्रकार के तत्वों से बन हैं जिनकी संख्या लगभग 100 है ।

(2) दहन्यता (Combustibility)—कार्बनिक पदार्थ दहन्य हैं । अकार्बनिक पदार्थ साधारणतया नहीं जलते तथा या तो पिघलते नहीं या बड़बड़ाई से पिघलते हैं ।

(3) संयोजकता एवं विलेयता—कार्बनिक पदार्थ प्रायः सहसंयोजक बल में अविलेय होते हैं (अकार्बनिक लवण, अम्ल और बेस विलेय संयोजक होते हैं) अतः



आसानी से जल में विलेय हैं। कार्बनिक यौगिक साधारणतया कार्बनिक विलायकों उदाहरणार्थ, ऐल्कोहॉल, ईथर आदि में ही विलेय हैं। लेकिन अधिकांश अकार्बनिक यौगिक इन विलायकों में अविलेय हैं।

(4) अभिक्रियाओं के प्रकार व गति—अकार्बनिक यौगिकों की क्रियाएँ साधारणतः आयनिक होती हैं और शीघ्रता से होती हैं जैसे, अम्ल-क्षार का उदासीनीकरण, सिल्वर क्लोराइड का अवक्षेपण आदि। कार्बनिक यौगिकों की क्रियाएँ अधिकांश आयनिक नहीं होती हैं, अतः बहुत धीरे-धीरे होती हैं तथा ये क्रियाएँ अकार्बनिक यौगिकों की क्रियाओं की अपेक्षा जटिल होती हैं।

अकार्बनिक क्रियाएँ मात्रात्मक (Quantitative) होती हैं, कार्बनिक क्रियाएँ नहीं।

(5) गलनांक व क्वथनांक—कार्बनिक यौगिक उसके गलनांक (Melting Point) और क्वथनांक (Boiling Point) से अभिनिर्धारित किए जाते हैं। करीब-करीब प्रत्येक स्थान पर ये पदार्थों के अभिनिर्धारण (Identification) में प्रयोग किये जाते हैं और ये पदार्थों की शुद्धता के बारे में मुख्यतः सूचना देते हैं। लेकिन अकार्बनिक यौगिक गलनांक और क्वथनांक निकालने की विधि से अभिनिर्धारित नहीं किये जा सकते हैं, कारण कि उनके गलनांक व क्वथनांक अत्यन्त उच्च होते हैं, और यौगिक विशेष के लिए विशिष्ट (specific) भी नहीं होते हैं।

(6) समावयवता (Isomerism)—अनेक कार्बनिक यौगिक समावयवता दिखाते हैं। यह वह घटना है जिसमें यौगिक अपनी भिन्न भिन्न संरचना के कारण भिन्न भिन्न गुण रखते हैं, लेकिन उनके आणविक सूत्र एक ही होते हैं, जैसे कि  $C_2H_6O$  सूत्र एथिल ऐल्कोहॉल ( $C_2H_5OH$ ) और डाइमैथिल ईथर ( $CH_3-O-CH_3$ ) दोनों को प्रकट करता है। अकार्बनिक यौगिक समावयवता नहीं दिखाते हैं।

(7) जटिलता—कार्बनिक यौगिक अकार्बनिक यौगिकों की अपेक्षा अधिक जटिल होते हैं। उदाहरणार्थ, चीनी का आणविक सूत्र  $C_{12}H_{22}O_{11}$  है, जबकि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का सूत्र  $HCl$  है।

(8) शृंखलन (Catenation)—कार्बन परमाणुओं की शृंखला बनाने की प्रवृत्ति 'शृंखलन' कही जाती है। कार्बनिक यौगिकों में यह शृंखलन कार्बन के परमाणुओं में आपस में ही इलेक्ट्रॉनों के साझादारी (electron sharing) से होता है। कार्बन परमाणुओं की शृंखला बनाने की विशेष प्रवृत्ति के कारण, कार्बनिक यौगिकों का रसायन अन्य तत्वों की अपेक्षा अधिक विस्तृत और जटिल होता है। प्रकायनिक तत्व ये गुण नहीं दिखाते।

(9) सजातीयता (Homology)—कार्बनिक यौगिकों में विभिन्न त्रियात्मक समूह होते हैं। एक ही त्रियात्मक समूह वाले यौगिकों को एक ही श्रेणी में रखा

जाता है। किसी भी दो क्रमागत सदस्यों के आणविक सूत्रों में  $-\text{CH}_2-$  ग्रुप का अन्तर रहता है। ऐसी श्रेणी को सजातीय श्रेणी (Homologous series) कहते हैं और पदार्थों के इस गुण को सजातीयता कहते हैं। इस गुण के कारण श्रेणी के अन्य सदस्यों के गुणों के बारे में भी अध्ययन सरल हो जाता है। अकार्बनिक यौगिकों में यह गुण नहीं पाया जाता है।

### कार्बनिक पदार्थों का उद्गम (Sources)

कार्बनिक यौगिक साधारणतया प्राकृतिक स्रोतों से या प्रयोगशाला में संश्लेषण से प्राप्त किए जाते हैं। कार्बनिक यौगिकों के मुख्य प्राकृतिक स्रोत जीव, वनस्पति, कोलतार और पेट्रोलियम हैं।

(1) जीव और वनस्पति से—पेड़ों से हमें शर्करा, सेलुलोज, ऐल्केलॉइड्स, टार्टरिक अम्ल, सिट्रिक, अम्ल, सुगन्धित तेल, वनस्पति तेल, गोद, दवाएँ आदि मिलते हैं। जानवरों से हम वसा, प्रोटीन्स, सरेस, यूरिक अम्ल, यूरिया, एंजाइम, विटामिन्स आदि लेते हैं।

(2) कोलतार और पेट्रोलियम से—कोलतार से हमें बज्जिन, टॉलुइन, फिनोल, नैफथेलिन आदि मिलते हैं। पेट्रोलियम से पेट्रोल, पैराफिन मोम, चिकनाई का तेल आदि प्राप्त होते हैं।

(3) संश्लेषण विधि से—कार्बनिक रसायन ने केवल जीव और वनस्पति में उपस्थित यौगिकों को नहीं बनाया है, बल्कि लाखों उन यौगिकों को भी बनाया है जिनका जीवित प्राणियों से कोई सम्बन्ध नहीं होता है। इस वर्ग में अधिकांश रंग (Dyes), दवाएँ (Drugs), कृत्रिम रेश्मे तथा अन्य अनेक पदार्थ आते हैं।

कार्बनिक रसायन का महत्त्व—हमारे दैनिक जीवन में कार्बनिक रसायन की बहुत महत्त्वता है। कुछ प्रमुख क्षेत्रों में कार्बनिक रसायन की महत्त्वता को आगे की पंक्तियों में दिया गया है।

(1) भोजन में—हमारे भोजन की अधिकांश वस्तुएँ जैसे शर्करा, स्टार्च (गेहूँ, चावल, आलू आदि), प्रोटीन्स (अंडे, मांस, दाल आदि) और वसा (घी, मक्खन आदि) कार्बनिक पदार्थ ही हैं।

(2) ईंधन व ऊर्जा के रूप में—कोयला, लकड़ी, पेट्रोलियम, छाना पकाने की गैस आदि, जो सब ही कार्बनिक पदार्थ हैं, ऊर्जा के मुख्य स्रोत हैं।

(3) दवाइयों के रूप में—एन्टिबायोटिक औषधियाँ जैसे पेनिसिलीन, स्ट्रेप्टोमाइसिन, टेट्रासाइक्लिन आदि, सल्फा औषध जैसे सल्फाडाइजिन, सल्फा गुनाडिन आदि, ऐल्केलॉइड जैसे विक्लीन, मॉर्फोन, कोकेन आदि, विभिन्न प्रकार के निश्चेतक एवं प्रतिरोधी (antiseptic) कार्बनिक रसायन की ही अमूल्य देन है।

(4) फोटोग्राफी में—इसमें प्रयुक्त पदार्थ जैसे डिवेलपर आदि कार्बनिक यौगिक होते हैं।

(5) कृषि में—विभिन्न प्रकार के नाशी जीव मारक (pesticides), कीटनाशक (insecticides), रासायनिक उर्वरक आदि भी प्रायः कार्बनिक यौगिक ही होते हैं।

(6) युद्ध में—कार्बनिक यौगिकों का युद्ध में भी अधिक उपयोग होता है।

(7) कृत्रिम रेशों के रूप में—जैसे डेकरोन, टेरेलीन, नाइलोन आदि सभी कार्बनिक पदार्थ होते हैं।

(8) प्लास्टिक व सश्लेषित रबड़—ये भी कार्बनिक रसायन की देन हैं। संश्लेषित रबड़ प्राकृतिक रबड़ की अपेक्षा अधिक उपयोगी होती है। जय तेजसाहू और सर एडमण्ड हिलेरी ने एवरेस्ट पर विजय पाई, तो उन्होंने वे जूते पहन रखे थे जिनके तलवे एक विशेष सूक्ष्म-कोशिकीय (Micro-cellular) रबड़ के बने थे जिन्होंने कि अच्छा कुचालक और बहुत हल्का होने के कारण शिखर के अन्तिम अवरोहण में उनकी कुछ शक्ति (energy) बचाई।

(9) जीव रसायन में—जीव रासायनिक (Biochemical) अनुसन्धानों में भी कार्बनिक रसायन की भूमिका बड़ी है। हाल में ही यह सिद्ध हो चुका है कि प्रत्येक जीवित कोश में सूक्ष्म मात्रा में डीऑक्सीरिबोन्यूक्लिक (Deoxyribonucleic Acid या DNA) जम्मा होता है। यह अमूल्यवान पदार्थ है क्योंकि यह विकासशील कोशिकाओं की आकृति के लिए पूर्वाकृति (Pattern) रचता है। यही निश्चित करता है कि यह एक जगह से दूसरी जगह में बदलता है अथवा ध्रुव प्रदेशीय संकेत रीछ (Polar Bear) में। मनुष्यों में यही निश्चित करता है कि वह एक निरर्थक मूर्ख बनता है या महान प्रभावशाली सर आइजक न्यूटन के समान व्यक्ति।

जेकबसन और रॉबर्टसन के अनुसार एक दिन यह सम्भव हो सकता है कि रिबोन्यूक्लिक एसिड (R.N.A.), जो कि जीवन के आधारभूत अणुओं में से एक है, के इन्जेक्शन द्वारा किसी व्यक्ति की सम्पूर्ण स्मृति या दूसरे में स्थानांतरण कर दी जाए। चूँकि पर यह प्रयोग सफलतापूर्वक किया जा चुका है।

### प्रश्न

1. कार्बनिक और अकार्बनिक यौगिकों में क्या-क्या मुख्य अन्तर हैं? स्पष्टतापूर्वक बतान कीजिए।
2. कार्बनिक रसायन रसायनशास्त्र की पृथक् शाखा क्यों है? दैनिक जीवन में और औद्योगिक क्षेत्र में कार्बनिक रसायन की उपयोगिता संक्षेप में वर्णन कीजिए।
3. जीव शक्ति विज्ञान के बारे में तुम क्या जानते हो? क्या यह अभी भी मान्य है? यदि नहीं, तो क्यों?
4. लेवोप्लेनो वॉर्नियम और व्होस्टर के कार्बनिक रसायन में योगदान का वर्णन कीजिए।

# बन्धों की प्रकृति और आणविक संरचना

(Nature of Bonding and Molecular Structure)

कार्बनिक रसायन विज्ञान, संरचनात्मक सिद्धान्त (Structural theory) पर आधारित है। इसी आधार पर लाखों यौगिकों को एक दूसरे से मिलाकर जनवद्ध किया जा सकता है। संरचनात्मक सिद्धान्त को ढांचा मानकर ही हम यह सोचने का प्रयत्न करते हैं कि किस प्रकार परमाणुओं से मिलकर अणुओं का जन्म होता है। दो परमाणुओं के बीच की दूरी लगभग एक मिलीमीटर का करोड़वा भाग होती है। कुछ लोग यह कह सकते हैं कि दूरी में इतना कम अन्तर कोई माने नहीं रखता होगा पर वास्तव में एक रसायनज्ञ ही जानता है कि यही गुण अणुओं के आचरण को नियंत्रित करता है। पहले हम परमाणु के बारे में सामान्य विचार व्यक्त करेंगे।

परमाणु (The Atom)—आधुनिक इलेक्ट्रॉन-सिद्धान्त के अनुसार परमाणु के मध्य नाभिक या न्यूक्लियस (nucleus) अवस्थित होता है। नाभिक में प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन उपस्थित होते हैं जो इलेक्ट्रॉन द्वारा घिरा रहता है। प्रोटॉन इकाई धनावेश (unit <sup>positive</sup> charge) युक्त कण है, इसका भार 1.007 है। न्यूट्रॉन का भार तो प्रोटॉन-जितना ही होता है परन्तु इसमें कोई आवेश नहीं रहता। इलेक्ट्रॉन इकाई ऋणावेश (unit negative charge) युक्त कण है। प्रत्येक इलेक्ट्रॉन का भार लगभग प्रोटॉन के भार का  $\frac{1}{1836}$ वा भाग होता है। इलेक्ट्रॉन, नाभिक के चारों ओर कोशों (shells) में व्यवस्थित होते हैं। इनको इलेक्ट्रॉन कोश (electronic shells) कहते हैं। इन कोशों की संख्या 1, 2, 3, 4 या अक्षर K, L, M, N आदि द्वारा अंकित की जाती है।

इन कोशों को उपकोशों ( $s, p, d, f$ ) में विभक्त किया जाता है। उपकोशों की आवृत्ति, कोणीय संवेग (angular momentum) आदि अलग-अलग होते हैं। इन उपकोशों को दिगुणीय क्वांटम संख्या  $l$  द्वारा निरूपित किया जाता है।  $l$  का मान 0 से  $(n-1)$  तक हो सकता है जहाँ  $n$  कोश की मुख्य क्वांटम संख्या को प्रदर्शित करता है।  $l=0$  वाले उपकोश को  $s$ ,  $l=1$  वाले उपकोश को  $p$ ,  $l=2$  वाले उपकोश को  $d$  और  $l=3$  वाले उपकोश को  $f$  द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

एक कोश में उपस्थित उपकोश की संख्या कोशों की मूल क्वांटम संख्या के बराबर होती है। इस प्रकार पहले कोश में 1 उपकोश  $s$ , दूसरे कोश में दो उपकोश  $s$  और तीसरे कोश में तीन उपकोश  $s, p$  और  $d$  तथा चौथे कोश में चार उपकोश  $s, p, d$  और  $f$  होने हैं। किसी भी उपकोश में अधिक से अधिक इलेक्ट्रॉन रखने की शक्ति इस तरह होती है

$$s \text{ उपकोश} = 2$$

$$p \text{ उपकोश} = 6$$

$$d \text{ उपकोश} = 10$$

$$f \text{ उपकोश} = 14$$

**रासायनिक बन्ध के पुराने सिद्धान्त (Earlier Theories of Chemical Bonding)**

इसके पहले कि हम रासायनिक बन्धों के आधुनिक सिद्धान्त का वर्णन करें आइये, यह देखा जाय कि सन् 1926 के पूर्व इसके बारे में क्या सिद्धान्त रखे गए थे। 1926 का वर्ष इसलिए चना गया है कि इसी वर्ष क्वांटम यांत्रिकी (Quantum Mechanics) सिद्धान्त का प्रतिपादन हुआ जिसने अणुओं के बनने तथा उनके व्यवहार के बारे में हम लोगों के ज्ञान में युगान्तरकारी परिवर्तन किया।

सन् 1916 में दो प्रकार के रासायनिक बन्ध के बारे में वर्णन किया गया था। पहला था—वैद्युत संयोजक बन्ध (कॉसेल द्वारा) तथा दूसरा सहसंयोजक बन्ध (जी० एन० लेक्स द्वारा) था। दोनों की विचार शैली निम्नांकित तथ्यों पर आधारित थी—

“किसी भी परमाणु में इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर तीव्रता से घूमते रहते हैं। ये नाभिक के चारों ओर विभिन्न कोशों में व्यवस्थित होते हैं। जैसा पहले बताया जा चुका है, ये 1, 2, 3, 4 आदि मर्यादा से अधिक किये जाते हैं या इन्हें K, L, M, N आदि नाम दिया जाता है। परमाणु वैद्युतिक रूप से उदासीन होते हैं, अतः नाभिक के बाहर इलेक्ट्रॉन की सर्या नाभिक के अन्दर प्रोटॉन की संख्या के बराबर होती है।

किसी भी परमाणु में प्रोटॉन की संख्या उसकी परमाणु संख्या कहलाती है। परमाणु संख्या उस तत्व की आवर्त तालिका में क्रमागत स्थिति का भी निर्देश करती है। रसायन शास्त्र में हम मुख्य रूप से बाह्य कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की संख्या और उनकी व्यवस्था से सम्बन्ध रखते हैं। क्योंकि लगभग सभी अभिक्रियाएँ इन बाह्य कोश के इलेक्ट्रॉन (इन्हें संयोजकता क्षमता इलेक्ट्रॉन भी कहते हैं) की सहायता में ही घटित होती हैं।

इलेक्ट्रॉनिक सिद्धान्त के प्रकाश में, किसी तत्व की संयोजकता इलेक्ट्रॉन की वह कम-से-कम पूर्ण संख्या है जिन्हें परमाणु से हटाने पर अथवा परमाणु में लेने से

इनके बाह्य संयोजकता कोश (Outer Valence Shell) में अष्टक व्यवस्था (Octet Arrangement) अथवा द्विक व्यवस्था (Duplet Arrangement) [स्थिर अवस्था] प्राप्त हो जाए। इसी प्रवृत्ति के कारण (स्थिर अवस्था प्राप्त करने के लिए) परमाणु क्रिया करके अणु बनाते हैं। लेविस के अनुसार अक्रिय गैसों में इलेक्ट्रॉन-विन्यास स्थिर होता है, क्योंकि ये रासायनिक दृष्टि से अक्रिय होती हैं, तथा संयोजकता कोशीय इलेक्ट्रॉन्स की स्थिर व्यवस्था प्राप्त करने की प्रवृत्ति के कारण ही रासायनिक क्रियाएँ घटती हैं। अधिकांश तत्वों के लिए बाह्य कोश की स्थिर अवस्था उसमें आठ इलेक्ट्रॉन्स होने पर (अष्टक व्यवस्था) प्राप्त होती है। लेकिन आरम्भिक तत्वों (जैसे He, H, Li आदि) के लिए बाह्य कोश में 2 इलेक्ट्रॉन्स होने पर (द्विक व्यवस्था) ही स्थिर व्यवस्था हो जाती है। अक्रिय गैसों के अतिरिक्त सब तत्वों के परमाणुओं के बाह्य कोश इलेक्ट्रॉन्स से अपूर्ण होते हैं। आवर्त सारणी के कुछ तत्वों के परमाणुओं की बाह्यकोशीय इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था इस प्रकार अभिव्यक्त की जाती है—

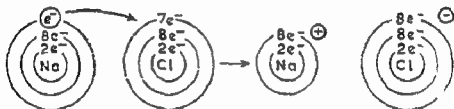


रासायनिक अभिक्रियाओं में उपरोक्त तथा अन्य तत्वों के परमाणु, निकटतम अक्रिय गैस के समान स्थिर इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था (स्थिरता) प्राप्त करने के लिए या तो इलेक्ट्रॉन्स खो देते हैं अथवा प्राप्त करते हैं। उदाहरणार्थ—बाह्य कोश में एक, दो या तीन इलेक्ट्रॉन्स रखने वाले तत्वों के परमाणु इन सबको खोकर स्थिर विन्यास (अष्टक या द्विक व्यवस्था) प्राप्त करते हैं तथा सात इलेक्ट्रॉन्स रखने वाले तत्वों के परमाणु दूसरे तत्व से एक इलेक्ट्रॉन पाकर अथवा साक्षात् करके आसानी से अपनी अष्टक व्यवस्था पूर्ण करते हैं।

तत्वों के परमाणु रासायनिक अभिक्रियाओं में स्थिर व्यवस्था तीन प्रकार से प्राप्त कर सकते हैं :

(1) **वैद्युत संयोजकता (Electrovalency)**—यह उस परमाणु द्वारा दिखाई जाती है जो कि पूर्ण रूप से अपने एक या अधिक बाह्य कोशीय इलेक्ट्रॉन्स दूसरे परमाणु में स्थानान्तरित कर देता है। इस प्रकार का स्थानान्तरण वैद्युत संयोजी (electrovalent) अथवा आयनिक बन्ध (ionic bond) को जन्म देता है। सोडियम क्लोराइड के निर्माण को जांचते हुए इस प्रकार के बन्ध का स्पष्टीकरण किया जाता है। सोडियम की इलेक्ट्रॉन व्यवस्था 2, 8, 1 है, अर्थात् बाह्य कोश में एक इलेक्ट्रॉन है तथा क्लोरीन की 2, 8, 7 है, अर्थात् बाह्य कोश में 7 इलेक्ट्रॉन्स हैं। सोडियम या क्लोरीन के बीच अभिक्रिया में (NaCl बनाने के लिए) सोडियम अपना बाह्य कोशीय एक संयोजकता इलेक्ट्रॉन क्लोरीन परमाणु में स्थानान्तरित करता है। फलतः दोनों परमाणु अपने बाह्य कोश में आठ-आठ

इलेक्ट्रॉन्स (अष्टक व्यवस्था) रखते हैं। सोडियम स्थिर-निऑन विन्यास (2, 8) एवं क्लोरीन स्थिर आर्गन विन्यास (2, 8, 8) प्राप्त करती है। इस स्थानान्तर प्रक्रम में उदासीन Na परमाणु एक इलेक्ट्रॉन (ऋणाविष्ट कण) खोता है, अतः इस पर एक धनावेश विकसित हो जाता है, अर्थात् यह एक इलेक्ट्रॉन खोकर धनाविष्ट सोडियम आयन ( $\text{Na}^+$ ) में रूपान्तरित हो जाता है। इसी प्रकार उदासीन क्लोरीन परमाणु एक इलेक्ट्रॉन पाकर ऋणाविष्ट क्लोरीन आयन ( $\text{Cl}^-$ ) में रूपान्तरित हो जाता है। सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल में दो आयन स्थिर वैद्युत बल (electrostatic force) द्वारा एक साथ रखे जाते हैं (देखो चित्र 2.1)।



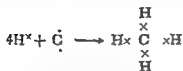
चित्र 2.1. सोडियम व क्लोरीन का संयोज

वैद्युत संयोजकता का अस्तित्व आयनिक योगिकों, जैसे अम्ल, क्षार तथा  $\text{NaCl}$  में होता है। अतः इन्हें वैद्युत संयोजी यौगिक कहते हैं। द्रवित (molten) अवस्था तथा जलीय विलयन में, ये आयनित हो जाते हैं, अतः विद्युत चालन करते हैं।

(2) सहसंयोजकता (Covalency)—लुइस ने 1919 में सुझाव रखा कि रासायनिक संयोग, इलेक्ट्रॉन्स की अपने आपको पुनः समायोजित कर अन्तिम गैसों के समान स्थिर विन्यास प्राप्त करने की प्रवृत्ति के कारण होता है।

सहसंयोजकता एक प्रकार का वह बन्धन है जिसमें परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन (बाह्य कोशों के) युग्मों में साझी होते हैं। प्रत्येक परमाणु, माझी हुए इलेक्ट्रॉन का एक युग्म बनाने के लिए, एक इलेक्ट्रॉन देता है। इलेक्ट्रॉन्स की इस प्रकार की साझेदारी से परमाणु अष्टक अथवा द्विक व्यवस्था (स्थिर इलेक्ट्रॉन विन्यास) को प्राप्त होते हैं तथा सहसंयोजी बन्ध को जन्म देते हैं। इस प्रकार का बन्ध अत्रिनाश कार्बनिक यौगिकों में होता है। इस प्रकार के यौगिकों के निर्माण में, परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन एक परमाणु से दूसरे परमाणु में स्थानान्तरित नहीं होते हैं। उन विरोधी ध्रुवता (opposite polarity) वाले आयन न बनते हैं। उदाहरणार्थ—मेथेन में इलेक्ट्रॉन्स की साझेदारी, चार हाइड्रोजन परमाणुओं के चार इलेक्ट्रॉन्स (प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु अपना एक इलेक्ट्रॉन देता है) तथा C-परमाणु के चार बाह्यकोशीय इलेक्ट्रॉन्स के बीच होती है। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन्स

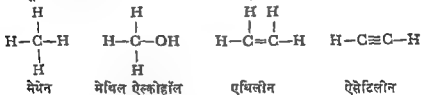
के चार साझी हुए युग्म बनते हैं। इस प्रकार C-परमाणु चार (साझी हुए) युग्मित इलेक्ट्रॉन प्राप्त करता है तथा स्थिर अष्टक अवस्था में आ जाता है। इसी प्रकार प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु एक एक (कुल 4) साझी हुए युग्मित इलेक्ट्रॉन प्राप्त करता है और स्थिर द्विक अवस्था में आ जाता है। कार्बन के इलेक्ट्रॉन बिन्दुओं द्वारा व हाइड्रोजन के इलेक्ट्रॉन गुणा के चिह्न द्वारा दिखाए गए हैं—



(मेथेन अणु का इलेक्ट्रॉनिक निरूपण)

एक साझी हुआ दो इलेक्ट्रॉन का युग्म एकल बंध (—) द्वारा सूचित किया जाता है तथा इस प्रकार के दो, साझी हुए इलेक्ट्रॉन के युग्म, एक साथ ही तो ये एकल बंध के युग्म अथवा युग्म बंध (=) द्वारा व्यक्त किए जाते हैं। इसी प्रकार तीन, साझी हुए इलेक्ट्रॉन के युग्म, एक साथ ही तो वे त्रि-बंध (≡) द्वारा व्यक्त किए जाते हैं।

उपरोक्त निरूपण के प्रकाश में मेथेन, एथेनॉल, मेथिलीन तथा ऐसीटिलीन के संरचना-मूत्र इस प्रकार अभिव्यक्त किये जा सकते हैं

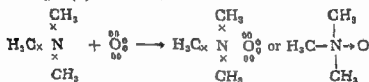


सहसंयोजी यौगिक स्थिर होते हैं। स्थिरता का कारण इलेक्ट्रॉन के साझीदारी से बना हुआ सहसंयोजी बंध होता है। सहसंयोजी बंध में इलेक्ट्रॉन एक दूसरे से दृढ़ता से बंधे रहते हैं। जलीय विलयन में ये आयनित नहीं होते हैं तथा ये साधारणतया जल में अविलेय होते हैं। कार्बनिक रसायन के अध्ययन में सहसंयोजी बंध प्रमुख महत्त्व का होता है।

(2) जब सहसंयोजकता अथवा अर्ध ध्रुवी बंध (Coordinate Covalency or Semi polar Bond)—यह एक विशेष प्रकार की सहसंयोजकता है। इसका विशिष्ट लक्षण यह है कि बंध निर्माण करने वाले दोनों ही, साझी हुए, इलेक्ट्रॉन दो ध्रुवित परमाणुओं में से, केवल एक ही द्वारा सभरित होते हैं। एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lone pair of electrons) सभरण करने वाला परमाणु दाता (donor) कहा जाता है तथा जो परमाणु इस एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म को प्राप्त करता है वह ग्राही (acceptor) परमाणु कहा जाता है। यह बंध साधारणतया एक वाण के चिह्न (→) द्वारा दर्शाया जाता है। वाण की नोक ग्राही परमाणु



की ओर रखते हैं, जैसे,  $N \rightarrow O$ । अन्य उदाहरण, ट्राइमेथिल ऐमीन का है। यह एक तृतीयक ऐमीन है। यह ऑक्सीजन से संयोजन कर ट्राइमेथिल ऐमीन आक्साइड बनाती है। ट्राइमेथिल ऐमीन का N परमाणु एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म रखता है तथा O परमाणु के संयोजकता कोश में केवल 6 इलेक्ट्रॉन्स होते हैं। अतः यह अपनी अष्टक व्यवस्था पूर्ण करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म ( $8-6=2$ ) ग्रहण कर सकता है। इस प्रकार के संयोग में दाता परमाणु एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म देता है तथा ग्राही परमाणु उम युग्म को प्राप्त करता है। अतः दाता परमाणु आभासी रूप से धनाविष्ट हो जाता है तथा ग्राही परमाणु ऋणाविष्ट। ट्राइमेथिल-ऐमीन तथा आक्सीजन का संयोग नीचे दिखाया गया है। मेथिल समूह, नाइट्रोजन तथा आक्सीजन के संयोजकता कोशीय इकाई क्रमशः क्रॉस (X), बिंदु (.) तथा छोटे शून्य (o) द्वारा दिखाए गए हैं।



या  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \rightarrow \text{O}^-$   
ट्राइमेथिल ऐमीन आक्साइड

अतः स्पष्ट है कि उप-सहसंयोजक बंध में सहसंयोजकता तथा वैद्युत् संयोजकता दोनों के लक्षण होते हैं। वैद्युत् संयोजी बंध से उपसहसंयोजी बंध में स्थिर वैद्युत् घन स्पष्ट रूप से कम होता है। इसीलिए वैद्युत् संयोजी बंध को ध्रुवी बंध (Polar bond) तथा उपसहसंयोजी बंध को अर्ध ध्रुवी बंध (Semi polar bond) कहते हैं।

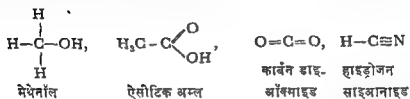


एच० ए० कंकुने (1829-1867)

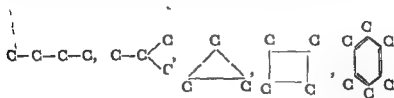
संरचना सिद्धान्त (Structural Theory) कार्बन की चतुसंयोजकता (Tetravalency of Carbon)—

1800 से पहले कार्बनिक यौगिकों की संरचनाओं के बारे में बहुत कम ज्ञान था। 1858 में कंकुने ने सर्वप्रथम बताया कि किसी कार्बनिक यौगिक की संरचना निम्न नियमों की सहायता से ज्ञात की जा सकती है —

(1) कार्बन परमाणु चतुःसंयोजी होता है—एक कार्बन परमाणु चार एक-संयोजी अथवा दो द्वि-संयोजी परमाणुओं या उनके समूहों से संयोग कर सकता है, या फिर एक एक-संयोजी व एक त्रि-संयोजी परमाणु या उनके समूह अथवा एक द्वि-संयोजी व दो एक-संयोजी परमाणु या उनके समूह से भी संयोग कर सकता है। जैसे—



(2) कार्बन परमाणुओं में परस्पर एक दूसरे से संयोग करने की महान क्षमता होती है—कार्बन परमाणुओं का शृंखलीकरण (Linking) अर्थात् परस्पर शृंखला बनाने की प्रवृत्ति को शृंखलन (Catenation) कहते हैं। इस गुण की सहायता से, कार्बनिक अणुओं की संरचना के स्पष्टीकरण के सम्बन्ध में अनेक तथ्य प्राप्त होते हैं। कार्बन परमाणुओं के शृंखलन की रीति का ज्ञान, अर्थात् कि क्या अणु शृंखल (straight chain) योगिक है या शाखित शृंखल (branched chain) है अथवा संवृत शृंखल (closed chain) योगिक है, जैसे—



शृंखल शृंखला शाखित शृंखला

संवृत शृंखला

या यह ज्ञान कि C परमाणु परस्पर एकल-बन्ध, युग्म-बन्ध अथवा त्रि-बन्ध अर्थात्



से समुक्त हैं किसी कार्बन अणु की संरचना रचने के लिए पर्याप्त सामग्री देता है।

(3) कार्बन के योगिकों की ज्यामिति (Geometry)—कार्बन परमाणु की चतुःसंयोजकता का निम्नलिखित किसी भी तीन आकृतियों में दर्शाया जा सकता है :

(i) समतलीय (Planar)—इस आकृति में कार्बन परमाणु तथा चारों प्रतिस्पर्धी एक तल में होते हैं [देखो चित्र 2.2 (1)]।

(ii) **पिरमिडी (Pyramidal)**—इस आकृति में चारों प्रतिस्थापी एक व के चारो कोनों पर स्थित होते हैं और कार्बन परमाणु वर्ग तल के ऊपर या नीचे उपस्थित होता है [देखो चित्र 2.2 (II)] ।

(iii) **चतुष्फलकीय (Tetrahedral)**—इस आकृति में चारो प्रतिस्थापी एक चतुष्फलक के चारों शीर्षों पर तथा कार्बन परमाणु चतुष्फलक के केन्द्र पर उपस्थित रहता है [देखो चित्र 2.2 (III)] ।



चित्र 2.2. कार्बन की चार संयोजकताओं का अंतरिक्ष में सम्भावित विन्यास

सेवेले (Le Bel) और वैंट हाफ (Van't Hoff) ने 1874 में अलग-अलग कार्य करते हुए, लगभग एक समय पर ही यह बताया कि कार्बनिक परमाणु की चार



जोसेफ ए० लेबेल (1847-1930)



जेकब एच० वैंट हॉफ (1852-1911)

चतुष्फलकीय संरचना होती है । उनके अनुसार कार्बन परमाणुओं की चार संयोजकताएँ चतुष्फलक के चारो कोनों की ओर दिष्ट होती हैं और इसने केन्द्र कार्बन परमाणु स्थित होता है (देखो चित्र 2.3) ।

आजकल संयोजकता का चिह्न, सहसंयोजी बंध के रूप में पहचाना जाता है ; प्रत्येक रेखा (संयोजकता चिह्न) साक्षी हुए इलेक्ट्रॉन युग्म को निरूपित करती है।



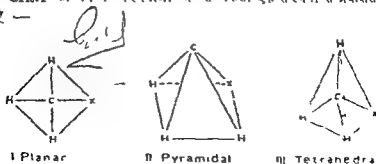
चित्र 2.3. कार्बन परमाणु की चतुष्फलकीय संरचना

कार्बन के चारो सहसंयोजी बंध एक-दूसरे के साथ समान कोण बनाते हैं, यह  $109^{\circ}28'$  का होता है। इन वैज्ञानिको को कार्बन परमाणु के केवल चतुष्फलकीय होने की धारणा निम्न तथ्यों पर आधारित है

(i) जब मेथेन के चार हाइड्रोजन परमाणुओं में से कोई भी एक परमाणु एक-संयोजी परमाणु या मूलक  $X$  ( $=Cl, Br, OH$  आदि) द्वारा प्रतिस्थापित होता है, तो केवल एक ही मोनो-प्रतिस्थापित उत्पाद,  $CH_3X$  प्राप्त होता है। इसमें सिद्ध होता है कि कार्बन की सभी संयोजकताएँ समान हैं व सममितत व्यवस्थित (Symmetrically arranged) हैं। यह चित्र 2.2 में दर्शाए गए सभी सम्भावित विन्यासों से सम्भव है।

(ii) जब मेथेन के दो हाइड्रोजन परमाणु दो एक-संयोजी परमाणुओं या मूलको  $X, Y$  से प्रतिस्थापित होते हैं तब भी एक ही द्वि प्रतिस्थापित उत्पाद,  $CH_2XY$  बनता है। यह तथ्य तीनों विन्यासों को सही मानते हुए नहीं समझा जा सकता जैसे कि आगे की पक़्तियों में स्पष्ट है।

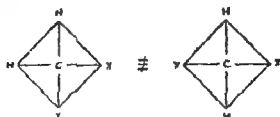
$CH_3X$  को निम्न संरचनाओं में से किसी एक संरचना से प्रदर्शित कर सकते हैं —



चित्र 2.4  $CH_3X$  की सम्भावित ज्यामितियाँ

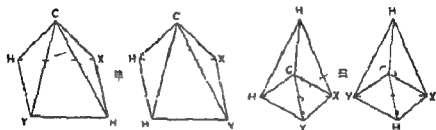
ये सभी संरचनाएँ केवल एक ही समावयवों का होना मानती हैं। परन्तु जब हम  $CH_2XY$  की संरचनाएँ इन्ही प्रकार से समझाने हैं तो हम देखते हैं कि पहली

दो संरचनाओं (I व II) में दो समावयवी प्रदर्शित होते हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है—



I Plano

(अ) दो ज्यामितियाँ एक-दूसरे से भिन्न



II Pyramidal

III Tetrahedral

(ब) दो ज्यामितियाँ एक-दूसरे से भिन्न (स) दो ज्यामितियाँ एक-दूसरे के समान  
चित्र 2.5 (अ) (ब) और (स)  $\text{CH}_2\text{XY}$  की सम्भावित ज्यामितियाँ

चूँकि  $\text{CH}_2\text{XY}$  एक ही समावयवी बनाता है अतः इसकी संरचना केवल III (चतुष्पलकीय) द्वारा ही दी जा सकती है।

कार्बनिक यौगिकों का विभिन्न सूत्रों द्वारा निरूपण—कार्बनिक यौगिकों का अणु सूत्र के अतिरिक्त निम्न प्रकार के सूत्रों की सहायता से भी निरूपण किया जाता है।

(1) संरचनात्मक सूत्र (Structural formula)—इस प्रकार के सूत्रों में इस बात का ध्यान रखा जाता है कि एक-एक को एक लाइन से, द्वि-ध को दो लाइनों से तथा त्रि-ध को तीन लाइनों से प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ मथन, एथीन व एसाटिनोन को निम्न संरचना द्वारा प्रदर्शित करते हैं।



मेथन



एथीन



एसीटिनोन

$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3$  वा  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  वा  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$   
एथेन                      ऐसीटोन

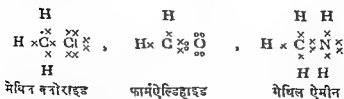
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH} \\ | \quad / \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array} \equiv \text{cis-2-butene}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HC} - \text{CH} \end{array} \equiv \text{cyclohexene}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \\
 \times \quad \times \\
 \text{H} \times \text{C} \times \text{C} \times \text{H} \\
 \times \quad \times \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}$$
 एथेन

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \quad \text{C}_2 \text{H}_4 \\
 \times \quad \times \quad \times \\
 \text{H} \times \text{C} \times \text{C} \times \text{H} \\
 \times \quad \times \quad \times \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}$$
 एथीन

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \quad \text{C}_2 \text{H}_2 \\
 \times \quad \times \quad \times \\
 \text{H} \times \text{C} \times \text{C} \times \text{H} \\
 \times \quad \times \quad \times \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}$$
 एथाइन



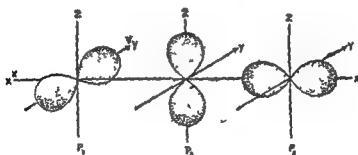
इलेक्ट्रॉन के विषय में आधुनिक धारणा—क्योंकि बड़े से बड़े परमाणु के व्यास से भी प्रकाश का तरंगदैर्घ्य (Wavelength) हजारों गुना होता है, इससे

इससे उच्च ऊर्जा-तल पर अगला  $2s$  कक्षक होता है। यह भी  $1s$  की भांति गोलाकार होता है लेकिन आकार में बड़ा होता है।



चित्र 26 परमाण्वीय कक्षक,  $s$  कक्षक, केन्द्र पर नाभिक

$2s$  से आगे उच्च ऊर्जा-तल पर समान ऊर्जा वाले तीन  $2p$  कक्षक होते हैं (देखो चित्र 27)।



चित्र 27 परमाण्वीय  $p$  कक्षक, अक्ष परस्पर सम्बन्धित हैं।

प्रत्येक  $p$ -कक्षक दम्बस आकृति [केन्द्र पर प्रसाधित (pressed) लम्बा तथा फूला हुआ गुम्बारा] का होता है। इसमें दो पालियाँ (lobes) होती हैं तथा नाभिक इन दोनों के मध्यवर्ती होता है।  $p$ -कक्षको के अक्ष प्रत्येक आपस में लम्बवत् होते हैं। इन्हें  $p_x, p_y, p_z$  द्वारा निरूपित करते हैं जहाँ  $x, y, z$  प्रत्येक कक्षक की अक्ष हैं।

तृतीय ऊर्जा तल में  $s$  व  $p$  कक्षको के अतिरिक्त  $d$  उपकोश में आर्बिटल्स होते हैं जिन्हें  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}$  व  $d_{z^2}$  द्वारा निरूपित किया जाता है। कार्बनिक रसायन में केवल  $d$  आर्बिटल्स तब का ही ज्ञान आवश्यक है, अतः  $d$  आर्बिटल्स की जानकारी के लिए किसी अकार्बनिक रसायन की पुस्तक को देखिए।

इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था सम्बन्धी कुछ नियम—कुछ महत्त्वपूर्ण नियम नीचे दिए गए हैं :—

(अ) एक कोश में इलेक्ट्रॉन की कुल संख्या (Total number of electrons in a shell)—किसी भी कोश में इलेक्ट्रॉन की कुल संख्या  $2n^2$  से अधिक नहीं हो सकती। यहाँ  $n$  कोश की मुख्य क्वांटम संख्या (Principal quantum number) है। इस प्रकार K कोश (सबसे अन्दर का) जिसकी मुख्य क्वांटम संख्या 1 है, में 2 से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं होंगे। इसी प्रकार L कोश में  $8(2 \times 2^2)$  तथा M कोश में  $18(2 \times 3^2)$  इलेक्ट्रॉन होते हैं।

(ब) पाउली का अपवर्जन नियम (Pauli's exclusion principle)—यह नियम वास्तव में परमाणु संरचना रूपी महल का शिलाधार है। इसके अनुसार परमाणु के सभी इलेक्ट्रॉन का विभेद होना आवश्यक है (All the electrons in any one atom must be distinguishable)। इस तरह यदि एक ही ऑर्बिटल में दो परमाणु स्थित हैं तो उनका चक्रण या स्पिन (spin) भिन्न होगा। इसका अर्थ यह हुआ कि ऑर्बिटल में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं हो सकते।

(स) हुण्ड का नियम (Hund's rule)—जब तक कि किसी उपकोश में सभी ऑर्बिटल में कम-से-कम एक इलेक्ट्रॉन न हो जाए तब तक कोई भी ऑर्बिटल दो इलेक्ट्रॉन नहीं रख सकता। यह प्रकृति के सिद्धान्त जैसा ही है कि पहले एक उपकोश के सभी ऑर्बिटलों में एक-एक इलेक्ट्रॉन बँट जाता है फिर उसके बाद जो बचता है उसका बटना पुनः प्रारम्भ होता है। अगले पृष्ठ पर 1 से 10 तक के परमाणु क्रमांक (atomic number) वाले तत्वों की इलेक्ट्रॉन व्यवस्थाएँ दी गई हैं। जैसा कि आप जानते हैं कि किसी तत्व का जितना परमाणु क्रमांक होता है उसमें उपस्थित इलेक्ट्रॉन की संख्या ठीक उतनी ही होती है अर्थात् जिस तत्व की परमाणु संख्या 10 होगी उसमें 10 ही इलेक्ट्रॉन होंगे।



सारणी 2.1. प्रथम दस तत्वों के इलेक्ट्रॉन विन्यास

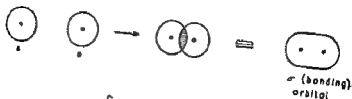
परमाणु संख्या	तत्व	K कोश	L कोश				
		1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	
1	H	↓					
2	He	↑↓					
3	Li	↑↓	↓				
4	Be	↑↓	↑↓				
5	B	↑↓	↑↓	↓			
6	C	↑↓	↑↓	↓	↓		
7	N	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	
8	O	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	
9	F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	

सह-संयोजी बन्ध का ऑर्बिटल निरूपण (Orbital representation of Covalent bond) परमाण्वीय ऑर्बिटल्स का अतिव्यापन,  $\sigma$  और  $\pi$  बन्ध या  $\sigma$  और  $\pi$  ऑर्बिटल्स—जब तक विकसित धारणाओं से स्पष्ट है कि  $s$  ऑर्बिटल के इलेक्ट्रॉन में कोई दिशात्मक प्रभाव (directional effect) नहीं होता है, उसकी ऊर्जा नाभिक पर महत्तम होती है, उसके चारों ओर गोल में सममितत बँटित रहती है और गोले की परिधि पर उसका मान लगभग नगण्य हो जाता है।  $p$ -परमाण्वीय ऑर्बिटल का इलेक्ट्रॉन एक निश्चित दिशा में अभिविन्यस्त (oriented) रहता है, दूसरे परमाण्वीय ऑर्बिटल से  $90^\circ$  का कोण बनाता है उसकी ऊर्जा नाभिक पर शून्य होती है और डम्बल ऑर्बिटल की परिसीमा पृष्ठ (boundary surface) पर उसका मान नगण्य होता है।

उपरोक्त सूचना के आधार पर हम परमाणुओं के अतिव्यापन द्वारा अणुओं का बनना समझा सकते हैं। परमाण्वीय ऑर्बिटल का अतिव्यापन निम्न प्रकार से हो सकता है -

(1)  $s-s$  अतिव्यापन—इसमें एक परमाणु का  $s$  ऑर्बिटल दूसरे परमाणु (समान तथा असमान) के  $s$  ऑर्बिटल से अतिव्यापन करता है। उदाहरणार्थ, जब हाइड्रोजन (इलेक्ट्रॉन विन्यास  $1s^1$ ) का एक परमाणु दूसरे हाइड्रोजन परमाणु से

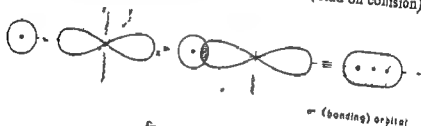
आधुनिक कार्बनिक रसायन  
संयोग करता है तो  $s-s$  अतिव्यापन कर एक आणविक ऑर्बिटल बनाता है (देखिए चित्र 28)।



चित्र 28  $s-s$  अतिव्यापन

इस प्रकार से  $s-s$  अतिव्यापन के फलस्वरूप जो बन्ध बनता है उसे  $\sigma$  बन्ध या  $\sigma$  आर्बिटल कहते हैं। जो आणविक आर्बिटल बनता है वह साँसेज (sausage) या अंडे की आकृति का होता है। हाइड्रोजन और लीथियम के परमाणु भी लीथियम हाइड्राइड का अणु बनाते समय  $s-s$  अतिव्यापन करते हैं। ग्रीक भाषा में  $\sigma$  का प्रयोग  $s$  शब्द के लिए किया जाता है।

(ii)  $s-p$  अतिव्यापन—इस प्रकार के अतिव्यापन में एक परमाणु का  $s$ -ऑर्बिटल दूसरे परमाणु के  $p$ -आर्बिटल से सम्मुख टक्कर (head on collision)



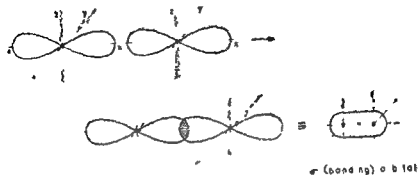
चित्र 29  $s-p$  अतिव्यापन

करता है और एक आणविक आर्बिटल बनाता है (देखो चित्र 29)। उदाहरणार्थ जब हाइड्रोजन (इलेक्ट्रॉन विन्यास  $1s^1$ ) और क्लोरीन (इलेक्ट्रॉन विन्यास  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p_x^2, 3p_y^2, 3p_z^1$ ) संयोग करते हैं और हाइड्रोजन क्लोराइड का अणु बनाते हैं तो इसमें हाइड्रोजन परमाणु का  $s$ -आर्बिटल क्लोरीन के  $p$ -आर्बिटल से सम्मुख टक्कर करता है तथा  $s-p$  अतिव्यापन कर आणविक आर्बिटल बनाता है। इस प्रकार के अतिव्यापन में भी सिग्मा ( $\sigma$ ) बन्ध बनता है।

(iii)  $p-p$  अतिव्यापन—यह दो प्रकार से हो सकता है, एक तो सम्मुख टक्कर द्वारा (जिसे समाक्षीय अतिव्यापन भी कहते हैं) और दूसरा सपाश्विक (collateral) अतिव्यापन।

जब क्लोरीन इलेक्ट्रॉन विन्यास ( $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p_x^2, 3p_y^2, 3p_z^1$ ) का एक परमाणु दूसरे क्लोरिन परमाणु से संयोग करता है तो पहली प्रकार का  $p-p$  अतिव्यापन होता है (देखो चित्र 210)। इस प्रकार के अतिव्यापन में सिग्मा ( $\sigma$ )

चित्र



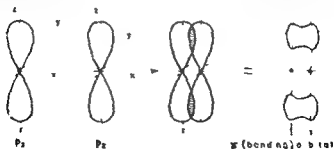
चित्र 2 10  $p p$  अतिव्यापन (समाक्षीय)

बन्ध बनता है। ब्रोमीन और क्लोरीन के अणुओं के बनते समय भी इसी प्रकार अतिव्यापन होता है।

अब नाइट्रोजन अणु के बनने पर विचार करो। नाइट्रोजन का निम्न इलेक्ट्रॉन विन्यास होता है —



इस प्रकार नाइट्रोजन के परमाणु में  $2p$  आर्बिटल में तीन असुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। जब नाइट्रोजन का अणु ( $N_2$ ) बनता है तब नाइट्रोजन का एक  $p$  आर्बिटल दूसरे नाइट्रोजन परमाणु के एक  $p$ -आर्बिटल से अतिव्यापन कर एक  $\sigma$  बन्ध बनाता है। अब प्रत्येक नाइट्रोजन परमाणु के दो बचे हुए  $p$  आर्बिटल जो एक दूसरे से और साथ ही सिग्मा बन्ध के समतल से समकोण बनाते हैं  $p p$  अतिव्यापन (सपाक्षिक) द्वारा दो पाई ( $\pi$ ) बन्ध या  $\pi$  आर्बिटल बनाते हैं (देखो चित्र 2 11)। इस प्रकार नाइट्रोजन के अणु में एक सिग्मा और दो पाई बन्ध होते हैं।



चित्र 2 11  $p p$  अतिव्यापन (सपाक्षिक)

उपर्युक्त वर्णन के आधार पर  $\sigma$  और  $\pi$  बन्धों को निम्न प्रकार परिभाषित कर सकते हैं —

■ **बन्ध**—यह आणविक ऑर्बिटल, जो दो परमाण्वीय  $s$ -ऑर्बिटलों, या एक  $s$  और एक  $p$  परमाण्वीय ऑर्बिटलों या  $p-p$  परमाण्वीय ऑर्बिटलों के समाक्षीय अतिव्यापन से बनता है, सिगमा ( $\sigma$ ) बन्ध कहलाता है।

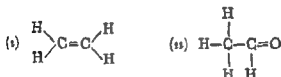
$\pi$  बन्ध—यह आणविक ऑर्बिटल, जो दो समानान्तर अक्ष वाले परमाण्वीय ऑर्बिटलों के अतिव्यापन से बनता है पाई ( $\pi$ ) बन्ध कहलाता है।

$\sigma$  बन्ध बनते समय ऑर्बिटलों के अक्षों पर अत्यधिक अतिव्यापन होता है, अतः ये प्रबल बन्ध होते हैं। इसके विपरीत  $\pi$  बन्ध में चूँकि सपाक्षिक अतिव्यापन होता है अतः  $\sigma$  बन्ध की अपेक्षा दुर्बल होते हैं। इनकी बन्धन ऊर्जाओं में 15 कि० कैलोरी प्रति मोल के लगभग अन्तर होता है।  $\sigma$  और  $\pi$  बन्ध की आकृतियाँ नीचे दिखाई गई हैं—



चित्र 2.12  $\sigma$  और  $\pi$  बन्ध

उदाहरण 1 निम्नलिखित यौगिकों में  $\sigma$  व  $\pi$  बन्धों को प्रदर्शित कीजिए :



उत्तर—(i) प्रत्येक  $\text{C}-\text{H}$  बन्ध में  $\sigma$  बन्ध है तथा  $\text{C}=\text{C}$  में एक  $\sigma$  व एक  $\pi$  बन्ध है।

(ii)  $\text{C}-\text{H}$  व  $\text{C}-\text{C}$  में  $\sigma$  बन्ध है तथा  $\text{C}=\text{O}$  में एक  $\sigma$  एक  $\pi$  बन्ध है।

(iii)  $\text{C}-\text{H}$  व  $\text{C}-\text{C}$  में  $\sigma$  बन्ध है तथा  $\text{C}=\text{C}$  में एक  $\sigma$  व एक  $\pi$  बन्ध है।

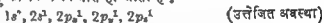
(iv)  $C \equiv C$  में एक  $\sigma$  व दो  $\pi$  बन्ध हैं जबकि  $C-C$  व  $C-H$  बन्धों में  $\sigma$  बन्ध है।

संकेत—एकल बन्ध सर्वत्र ही सिग्मा बन्ध होते हैं जबकि द्विबन्ध में एक  $\sigma$  व एक  $\pi$  तथा त्रिबन्ध में एक  $\sigma$  व दो  $\pi$  बन्ध होते हैं।

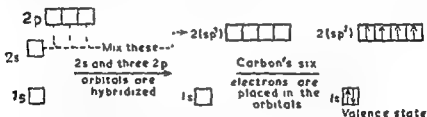
कक्षकों का संकरण (Hybridisation of Orbitals) और संकर कक्षक (Hybrid Orbitals)—हम जानते हैं कि निम्नतम अवस्था में  $C$  परमाणु का इलेक्ट्रॉन विन्यास इस प्रकार होता है—



अतः इसकी संयोजकता दो होनी चाहिए। लेकिन लगभग प्रत्येक कार्बनिक यौगिक में  $C$ -परमाणु चतुःसंयोजी होता है तथा इसके चारों एकल बन्ध (ऊर्जा तथा बन्ध लम्बाई में) समान होते हैं। कार्बन की चतुःसंयोजकता का स्पष्टीकरण करने के लिए  $2s$  ऊर्जा तल के दो इलेक्ट्रॉनों में से एक  $2p$  में वर्धित कर दिया जाता है। फलतः कार्बन परमाणु का निम्न विन्यास हा जाता है :—

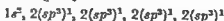


यदि ऊर्जा आरेख पर प्रत्येक ऑर्बिटल को एक बाक्स के रूप में समझा जाए और कल्पना की जाए कि दूसरी कक्षा के चारों ऑर्बिटल (एक  $2s$  व तीन  $2p$ ) चित्र 2.13 में दिखाये अनुसार पुनः व्यवस्थित हो जाते हैं (यह ध्यान रखना आवश्यक है कि यहाँ ऑर्बिटलों की पुनः व्यवस्था होती है न कि इलेक्ट्रॉनों की) तो कार्बन के छ इलेक्ट्रॉन नई ऑर्बिटलों में हुण्ड नियम के अनुसार जैसा कि चित्र में दिखाया गया है, बंट जायेंगे।



चित्र 2.13 ऑर्बिटलों का संकरण

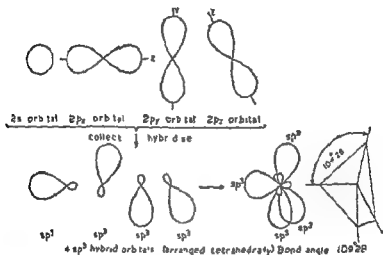
अब कार्बन परमाणु अपनी नई संयोजकता अवस्था (Valence state) में आ जायेगा जो निम्न प्रकार होगी :—



ऐसी परिस्थिति में एक  $2s$  कक्षक तथा तीन  $2p$  कक्षक संयुक्त होकर चार तुल्य तथा समान ऊर्जा वाले संकर कक्षक बनाते हैं। इन्हें  $sp^3$  संकर कक्षक कहते हैं। इस प्रकार असमान परमाण्वीय कक्षकों के एक साथ संयुक्त होने के प्रक्रम को संकरण (hybridisation) तथा परिणामी कक्षकों को संकर कक्षक (hybrid orbitals) कहते हैं।

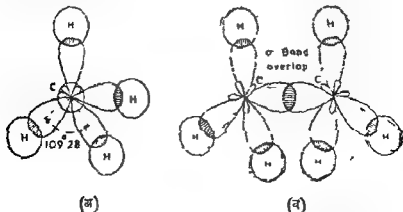
### संकरण के प्रकार (Types of hybridisation)

(1)  $sp^3$  या चतुष्फलकीय संकरण (Tetrahedral hybridisation)—  
जैसा ऊपर बताया जा चुका है कि जब संकरण प्रक्रिया में एक  $s$  और तीन  $p$  परमाण्वीय ऑर्बिटल भाग लेते हैं तो इसे  $sp^3$  (पटो एस पी घी) संकरण कहते हैं।  
चारों  $sp^3$  संकर ऑर्बिटल चतुष्फलकीय विन्यास में व्यवस्थित हो जाते हैं और एक-दूसरे से  $109^\circ 28'$  का कोण बनाते हैं (देखो चित्र 2.14)।



चित्र 2.14  $sp^3$  संकरण

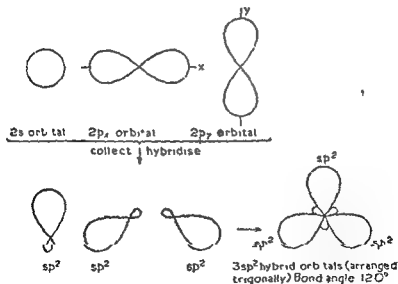
मेथेन और एथेन का ऑर्बिटल निरूपण—मेथेन में चार कार्बन परमाणु के  $sp^3$  कक्षक चार हाइड्रोजन परमाणुओं के  $1s$  कक्षकों से अतिव्यापित होकर चार सहसंयोजी एकल बन्ध ( $\sigma$ -सिग्मा बन्ध) बनाते हैं। ये अन्तरिक्ष में समान रूप से व्यवस्थित होते हैं तथा किसी भी दो  $H-C-H$  बन्धों के बीच का कोण  $109^\circ 28'$



चित्र 2.15 (अ) मेथेन का ऑर्बिटल निरूपण (व) एथेन का ऑर्बिटल निरूपण

होता है। एथेन में प्रत्येक कार्बन परमाणु के तीन मकर कक्षक तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के  $s$  कक्षकों से अतिव्यापित होते हैं तथा एक कार्बन परमाणु का चौथा  $sp^3$  सकर कक्षक दूसरे कार्बन परमाणु के चौथे  $sp^3$  सकर कक्षक से अतिव्यापित होता है। इससे सभी सहसंयोजी बन्ध ( $C-H$  या  $C-C$ ) एकल बन्ध बनाते हैं। मेथेन और एथेन के ऑर्बिटल चित्रण चित्र 2.15 में दिए गए हैं।

(2)  $sp^2$  संकरण या त्रिकोणीय संकरण (Trigonal hybridisation)—  
 द्विवन्ध या युग्म बन्ध (Double bond)—यहाँ हम यह बतायेंगे कि कार्बन परमाणुओं के मध्य युग्म-बन्ध का निर्माण किस प्रकार होता है। प्रायोगिक तथ्य साक्षी हैं कि समचतुष्फलक  $C$ -परमाणु की अवस्था  $C \equiv C$  (कार्बन-कार्बन युग्म बन्ध) की आवश्यकताओं की पूर्ति नहीं करती है। अतः यहाँ एक विभिन्न प्रकार के संकरण की कल्पना करना आवश्यक है। यहाँ कार्बन परमाणुओं में  $sp^2$  संकरण होता है। यह एक  $2s$  तथा दो  $2p$  कक्षकों से बनता है। परिणामी तीनों  $sp^2$  सकर कक्षक सर्व प्रचार समान तथा समतलीय (coplanar) होते हैं (देखो चित्र 2.16)। जैसा कि आगे बताया गया है, प्रत्येक  $sp^2$  सकर कक्षक के बीच का कोण  $120^\circ$  का होता है।



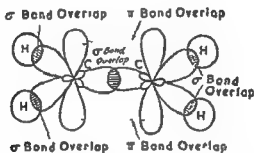
चित्र 2.16  $sp^2$  संकरण

इस प्रकार के संकरण में एक  $2p$  कक्षक अपरिवर्तित रहता है, तथा  $sp^2$  सकर कक्षकों के लम्बवत होता है। इस प्रकार के संकरण के परिणामस्वरूप  $C \equiv C$

बन्ध का निर्माण होता है। इन कार्बन परमाणुओं की नई संयोजकता अवस्था निम्न होती है :

$$1s^2, 2(sp^2)^1, 2(sp^2)^1, 2(sp^2)^1, 2p_z^1$$

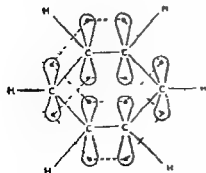
युग्म बन्ध से ग्रन्थित प्रत्येक C-परमाणु में तीन समान, समतलीय  $sp^2$  कक्षक होते हैं। एथिलीन के अणु में (देखो चित्र 2'17) इनमें से दो कक्षक (प्रत्येक C-परमाणु से) हाइड्रोजन परमाणु के साथ सहसंयोजी बन्ध ( $\sigma$  बन्ध) बनाते हैं। अवशिष्ट एक  $sp^2$  कक्षक, प्रत्येक C-परमाणु का, दो कार्बन परमाणुओं के बीच एक सहसंयोजी बन्ध ( $\sigma$  बन्ध) बनाता है। इस प्रकार दो कार्बन तथा चार हाइड्रोजन परमाणु सब एक ही तल पर स्थित होते हैं।



चित्र 2'17. एथिलीन का ऑर्बिटल निरूपण

इस तल के लम्बवत् अपरिवर्तित  $2p_z$  कक्षक (प्रत्येक C-परमाणु का) बच रहता है। उपरोक्त प्रकार से व्यवस्थित दो परमाणुओं के बीच ये बचे हुए दो  $2p_z$  कक्षक परस्पर अतिव्यापन करते हैं, तथा दो C-परमाणुओं के बीच  $\pi$  (पाई) बन्ध बनाते हैं। अतः स्पष्ट है कि दो कार्बन परमाणुओं के बीच युग्म बन्ध में एक  $\sigma$  बन्ध तथा एक  $\pi$  बन्ध होता है (देखो चित्र 2'17)।

यह एक सचिकर बात है कि कार्बन-कार्बन-युग्म बन्ध ( $C=C$ ) कार्बन-कार्बन एकल बन्ध ( $C-C$ ) के प्रतिकूल घूमने में स्वतन्त्र नहीं होता है, अतः इनके घूर्णन (rotation) में अडचन रहती है।

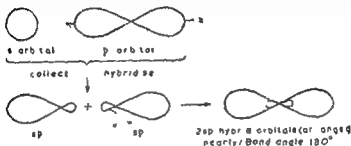


चित्र 2'18 बेंज़ीन का ऑर्बिटल निरूपण

बेंज़ीन में भी  $sp^2$  संकरण होता है। इनके बाणविक ऑर्बिटल का निरूपण चित्र 2'18 में दिया गया है। महा बेंज़ीन में उपस्थित  $\pi$  बन्ध ही चित्रित किए गए हैं,  $\sigma$  बन्ध केवल लाइनो द्वारा ही दर्शाए गए हैं।



(3)  $sp$  संकरण या विकर्ण संकरण (Diagonal hybridisation)—त्रिवन्ध (Triple bond)  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  में कार्बन परमाणुओं पर  $sp$  संकरण होता है। इसमें एक  $2s$  तथा एक  $2p$  कक्षक संयुक्त होकर दो  $sp$  संकर कक्षक बनाते हैं। दोनों  $sp$  संकर कक्षक समान तथा समरेखीय (collinear) होते हैं (देखो चित्र 2'19)।

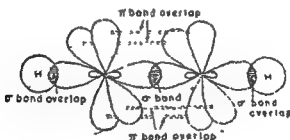


चित्र 2'19.  $sp$  संकरण

$\text{—C}\equiv\text{C—}$  में प्रत्येक कार्बन परमाणु की संयोजकता अवस्था निम्न होती है :—



ऐसीटिलीन के अणु में इनमें से एक  $sp$  कक्षक एक हाइड्रोजन परमाणु के साथ सहसंयोजी  $\sigma$  बन्ध बनाता है तथा प्रत्येक C-परमाणु का शेष  $sp$  कक्षक



चित्र 2'20. ऐसीटिलीन का ऑर्बिटल निरूपण

परस्परिक अति-आपन से दोनों C-परमाणुओं के बीच एक  $\sigma$  बन्ध बनाते हैं। प्रत्येक C-परमाणु के शेष दो  $2p$  कक्षक जो कि एक दूसरे से सम्भवत होते हैं, अतिव्यापन कर दोनों कार्बन परमाणुओं के बीच दो  $\pi$  बन्ध बनाते हैं। अतः  $\text{C}\equiv\text{C}$  में एक  $\sigma$  बन्ध तथा दो  $\pi$  बन्ध होते हैं (देखो चित्र 2'20)।

कार्बन परमाणुओं में सभी सभ्य हाइब्रिड कक्षकों के प्रकारों का अगले पृष्ठ पर सारणी 2'2 में संक्षेपण किया गया है।

### सारणी 2.2. कार्बन परमाणु में कसको का हाइब्रिडीकरण

मूल अवस्था	$s^2$	$p_x$	$p_y$	
उत्तेजित अवस्था	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$
$s$ -कक्षक संकरित होती है—				
(1) एक $p$ -कक्षक के साथ ( $sp$ हाइब्रिडीकरण या विकर्ण (Digonal) संकरण)	$sp$	$sp$	$p$	$p^2$
(2) दो $p$ -कक्षकों के साथ ( $sp^2$ संकरण या त्रिकोणीय (Trigonal) संकरण)	$sp^2$	$sp^2$	$sp^2$	$p$
(3) तीन $p$ -कक्षकों के साथ ( $sp^3$ संकरण या चतु- ष्फलकीय (Tetrahe- dral) संकरण)	$sp^3$	$sp^3$	$sp^3$	$sp^3$

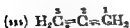
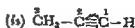
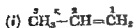
भिन्न-भिन्न संकरणों में  $H-C-H$  सह-समोत्री बन्धन कोण निम्न है .

चतुष्फलकीय संकरण— $109^{\circ}28'$

त्रिकोणीय संकरण— $120^{\circ}$  (360/3)

विकर्ण संकरण— $180^{\circ}$  (360/2)

उदाहरण 2. निम्नलिखित ध्रुवों में कार्बन परमाणुओं पर किस प्रकार का संकरण है :—



उत्तर—(i) कार्बन 1 व 2 पर  $sp^2$  संकरण जबकि कार्बन परमाणु 3 व 4 पर  $sp^3$  संकरण है।

120°

- (ii) कार्बन परमाणु 1 व 2— $sp$  संकरण  
कार्बन परमाणु 3— $sp^2$  संकरण  
(iii) कार्बन परमाणु 1 व 3 पर  $sp^2$  संकरण  
तथा कार्बन परमाणु 2 पर  $sp$  संकरण  
(iv) चारों कार्बन परमाणुओं पर  $sp^3$  संकरण है।

संकेत—यदि कोई भी कार्बन परमाणु 4σ बन्धों से बन्धित हो तो उस पर  $sp^3$  संकरण होता है। जब 3 σ व 1 π बन्ध से बन्धित हो तो  $sp^2$  तथा 2 σ व 2π बन्धों से बन्धित कार्बन परमाणु पर  $sp$  संकरण होता है।

सहसंयोजी बन्ध की विशेषताएँ—आणविक ऑक्टेटल धारणा के आधार पर सहसंयोजी बन्ध की कुछ प्रमुख विशेषताओं को सरलता से समझाया जा सकता है जो निम्न वर्णित हैं—

(1) बन्ध लम्बाई या बन्ध आयाम (Bond length)—सहसंयोजी बन्ध की एक प्रमुख विशेषता उसकी बन्ध लम्बाई है। किसी सहसंयोजी बन्ध के दो बन्धीय परमाणुओं के नाभिकों की दूरी को बन्ध आयाम (bond distance) या बन्ध लम्बाई कहते हैं।

बन्ध लम्बाईया ऐंगस्ट्रम मात्रक (Angstrom units) में व्यक्त की जाती है। ऐंगस्ट्रम मात्रक  $10^{-8}$  सेमी के बराबर होता है।

पॉइलिंग (Pauling) और हगिंस (Huggins) ने प्रस्तावित किया कि किसी सहसंयोजी बन्ध A—B की लम्बाई परमाणु A और B की सहसंयोजी त्रिज्याओं  $r_A$  और  $r_B$  के योग के बराबर होती है। अतः

$$A-B \text{ बन्ध की बन्ध लम्बाई} = r_A + r_B$$

कुछ सहसंयोजी त्रिज्याओं के मान निम्न सारणी 2.3 में दिए गए हैं :

सारणी 2.3. कुछ साधारण सहसंयोजी त्रिज्याएँ (Covalent radii) (Å में)

परमाणु	सहसंयोजी त्रिज्याएँ	परमाणु	सहसंयोजी त्रिज्याएँ
C (एकल बन्धीय)	0.77	O (एकल बन्धीय)	0.74
C (द्वि-बन्धीय)	0.67	O (द्वि-बन्धीय)	0.62
C (त्रि-बन्धीय)	0.60	Cl	0.99
H	0.37	Br	1.14

\* दो एक से परमाणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी का आधा उस परमाणु की सहसंयोजी त्रिज्या कहलाती है जबकि वे एक-दूसरे से मिलकर बन्ध बनाते हैं।

कुछ अणुओं की बन्ध लम्बाइया नीचे निकाली गई हैं :

$$\text{C}-\text{C} \text{ (एथेन में)} = 0.77 + 0.77 = 1.54 \text{ \AA}$$

$$\text{C}=\text{C} \text{ (एथीन में)} = 0.67 + 0.67 = 1.34 \text{ \AA}$$

$$\text{C}\equiv\text{C} \text{ (एसीटिलीन में)} = 0.60 + 0.60 = 1.20 \text{ \AA}$$

$$\text{C}-\text{Cl} \text{ (CH}_3\text{Cl में)} = 0.77 + 0.99 = 1.76 \text{ \AA}$$

$$\text{C}-\text{H} \text{ (मेथेन में)} = 0.77 + 0.37 = 1.14 \text{ \AA}$$

सहस्रयोजी त्रिज्याओं की सहायता से बन्ध लम्बाइयों के समग्र मान ही प्राप्त हो सकते हैं (देखो सारणी 2.4), क्योंकि अस्थानीकरण (delocalisation), संकरण विद्युत-ऋणात्मकता आदि जैसे कई कारक हैं जो भिन्न-भिन्न अणुओं में भिन्न-भिन्न प्रकार से बन्ध लम्बाइयों की काफी सीमा तक प्रभावित करते हैं। इस प्रकार ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स (बेन्जीन) में  $\text{C}-\text{C}$  बन्ध लम्बाई  $1.39 \text{ \AA}$  है जो  $\text{C}-\text{C}$  व  $\text{C}=\text{C}$  बन्धों की बन्ध लम्बाइयों का औसत है, इसीलिए उसमें न तो सही तौर पर एकल बन्ध के ही गुण उपस्थित रहते हैं और न ही द्विबन्ध के।

कार्बनिक यौगिकों में बन्ध लम्बाई भौतिक विधियों जैसे क्रिस्टलोग्राफिक X-किरण विश्लेषण या वाष्पों द्वारा X-किरण, इलेक्ट्रॉनों अथवा प्रोटॉनों का विवर्तन या स्पेक्ट्रोमी विधियों आदि द्वारा मापी जाती है।

कुछ प्रमुख बन्ध लम्बाइया सारणी 2.4 में दी गई हैं।

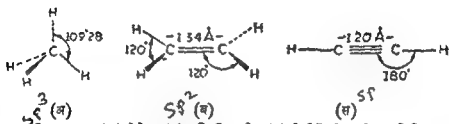
सारणी 2.4. कुछ बन्धों की बन्ध लम्बाइयाँ ( $\text{\AA}$  में)

बन्ध	बन्ध लम्बाई	बन्ध	बन्ध लम्बाई
$\text{C}-\text{C}$ (सतृप्त)	1.54	$\text{C}-\text{Cl}$	1.78
$\text{C}=\text{C}$ (द्विबन्ध)	1.34	$\text{C}-\text{Br}$	1.93
$\text{C}\equiv\text{C}$ (त्रिबन्ध)	1.20	$\text{C}-\text{I}$	2.12
$\text{C}-\text{H}$	1.07	$\text{C}-\text{N}$	1.47
$\text{H}-\text{H}$	0.75	$\text{C}-\text{O}$	1.43
$\text{Cl}-\text{Cl}$	1.99	$\text{C}=\text{O}$	1.22
$\text{O}-\text{H}$	0.96		

(2) बन्धन कोण (Bond angle)—किसी भी अणु के दो सन्निकट बन्धों के बीच के कोण को बन्धन कोण कहते हैं।

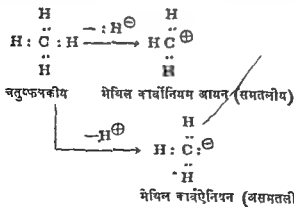
यह पहले ही बताया जा चुका है कि  $\text{CX}_4$  प्रकार के यौगिकों में कार्बन परमाणु अपने चारों बन्धों को इस प्रकार बनाता है कि चारों जुड़े हुए परमाणु

समचतुष्फलक के बोनो पर विद्यमान रहते हैं। प्रत्येक  $X-C-X$  का बन्धन कोण  $109^{\circ}28'$  का होता है और यह मान कार्बन का सामान्य संयोजी कोण होता है (देखो चित्र 2.21 अ)। यह बन्धन कोण हाइब्रिडीकरण के अनुसार बदलता रहता है। एथिलीन में, जिसमें  $sp^2$  संकरण (त्रिकोणीय संकरण) होता है,  $H-C-H$  बन्धन कोण  $120^{\circ}$  है जबकि ऐसीटिलीन में, जहाँ  $sp$  संकरण (विकर्ण संकरण) होता है,  $H-C-C$  बन्धन कोण  $180^{\circ}$  है। जल में  $H-O-H$  बन्धन कोण

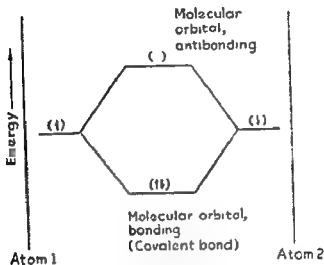


चित्र 2.21. (अ) मेथेन, (ब) एथिलीन और (स) ऐसीटिलीन की ज्यामितियाँ

$104^{\circ}27'$  और अमोनिया में  $H-N-H$  बन्धन कोण  $106^{\circ}48'$  होता है जिससे यह प्रतीत होता है कि इनके अणुओं की रचना भी चतुष्फलक से मिलती-जुलती होनी चाहिए। दोनों ही उदाहरणों में बन्धन कोण  $109^{\circ}28'$  से कम होता है। इसका कारण यह है कि इन अणुओं में अन्तर-इलेक्ट्रॉनीय प्रतिकर्षण (inter-electronic repulsion) होता है। जब मेथेन से एक हाइड्रोजन परमाणु को इलेक्ट्रॉन युग्म सहित अलग करते हैं तो प्राप्त मेथिल धनायन ( $\text{CH}_3^+$ ) में  $H-C-H$  बन्धन कोण  $120^{\circ}$  (समतलीय) हो जाता है जिससे कि इलेक्ट्रॉनीय प्रतिकर्षण कम से कम हो। परन्तु, मेथिल ऋणायन ( $:\text{CH}_3^-$ ) का असमतलीय विन्यास (non-planar configuration) होना चाहिए और उसे लगभग चतुष्फलकीय होना चाहिए।



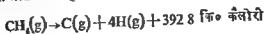
(3) बन्धन ऊर्जा (Bond Energy) या बन्धन सामर्थ्य (Bond strength)—सहस्रयोजी बन्ध बनने के लिए, दो परमाणुओं की स्थिति इस प्रकार होनी चाहिए कि एक का ऑर्बिटल दूसरे के ऑर्बिटल पर व्यतिक्रियित हो और प्रत्येक में एक-एक इलेक्ट्रॉन (विपरीत स्पिन वाले) होने चाहिए। जब ऐसा होता है तब दो परमाण्वीय ऑर्बिटल मिलकर दो नये आणविक ऑर्बिटल बनाते हैं (देखो चित्र 2.22)। प्राप्त



चित्र 2.22. सहस्रयोजी बन्ध का बनना

आणविक ऑर्बिटलों में से एक की ऊर्जा परमाण्वीय ऑर्बिटल की अपेक्षा कम और दूसरे की अधिक होती है। दोनों ही इलेक्ट्रॉन जैसा चित्र 2.22 में दिखाया गया है, कम ऊर्जा वाले आणविक ऑर्बिटल में अपना स्थान ग्रहण करते हैं तथा कम ऊर्जा रखने के कारण अधिक स्थाई होते हैं। परिणामस्वरूप जब बन्ध बनता है तब ऊर्जा का निवास होता है। एक मोल पदार्थ में परमाणुओं के मध्य बन्ध बनने के लिए या उनके मध्य बन्धनों को तोड़ने के लिए जितनी ऊर्जा की मात्रा की आवश्यकता होती है, उसे बन्धन सामर्थ्य या बन्धन वियोजन ऊर्जा (Bond dissociation energy) कहते हैं। सदैव ही बन्ध बनने में ऊर्जा का निवास होता है और बन्ध के टूटने समय ऊर्जा की आवश्यकता अर्थात् ऊर्जा का शोषण होता है।

मेथेन में C—H बन्ध की बन्धन ऊर्जा इस प्रकार निकाली जाती है। हम यह जानते हैं कि मेथेन की कणीकरण ऊष्मा (heat of atomisation) 392.8 कि० कैलोरी प्रति मोल है।



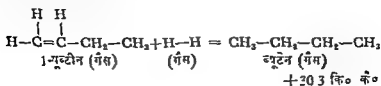
चूँकि मेथेन में 4 समान C—H बन्ध हैं अतः C—H बन्ध की बन्धन ऊर्जा निकालने के लिए हम मेथेन की कणीकरण ऊष्मा में 4 का भाग देंगे। इसलिए मेथेन में C—H बन्ध की बन्धन ऊर्जा  $= 392.8/4 = 98.2$  कि० कै०। कुछ बन्धों की औसत बन्धन ऊर्जाएँ सारणी 2.5 में दी गई हैं।

सारणी 2.5 कुछ बन्धों की बन्धन ऊर्जाएँ (कि० कै० प्रति मोल में, 25°C पर)

बन्ध	बन्धन ऊर्जा	बन्ध	बन्धन ऊर्जा
द्विपरमाण्वीय (Diatomic)		बहुपरमाण्वीय (Polyatomic)	
अणु		अणु	
H—H	104.2	C—H	93.7
O=O	119.1	C—C	82.6
N≡N	225.8	C=C	145.8
F—F	36.6	C≡C	199.6
Cl—Cl	58.0	N—H	93.4
Br—Br	46.1	O—H	110.6
H—F	134.6	C—F	116
H—Cl	103.2	C—Cl	81
H—Br	87.5	C—Br	68
C=O	255.8	C—I	51
(कार्बन मोनोऑक्साइड में)		C—O	85.5
I—I	36.1	C≡N	212.6
H—I	71.4	C=O(HCHO में)	166
		C=O(CH <sub>3</sub> CHO में)	176
		C=O(कीटो-स में)	179

बन्धन ऊर्जा की उपयोगिता—बन्धन ऊर्जा की सहायता से कई बातों का ज्ञान होता है जिसमें से कुछ प्रमुख का वर्णन नीचे दिया गया है :

(i) इसकी सहायता से अभिक्रिया ऊष्मा का पता लगाया जा सकता है। माना कि हम 1-ब्यूटीन के हाइड्रोजनीकरण की अभिक्रिया ऊष्मा का पता लगाना है। इसे हम बन्धन ऊर्जाओं की सहायता से निम्न प्रकार पता लगा सकते हैं। 1-ब्यूटीन के हाइड्रोजनीकरण की क्रिया निम्न प्रकार है



इस अभिक्रिया में टूटने वाले एवं नये बनने वाले बन्धों की बन्धन ऊर्जाओं की गणना नीचे दी गई है -

टूटने वाले बन्ध



अवशोषित ऊष्मा

$$-104.2$$

$$-145.8$$

बनने वाले बन्ध



योग  $-250$  कि० कैलोरी प्रति मोल  
निकसित ऊष्मा

$$+82.6$$

$$+2 \times 98.7 = 197.4$$

योग  $+280$  कि० कैलोरी

अतः निकसित ऊष्मा का परिणामी मान  $= +280 - 250$

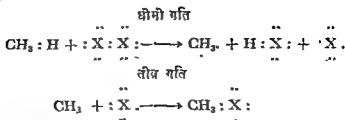
$$= +30 \text{ कि० कैलोरी}$$

जो वास्तविक अभिक्रिया ऊष्मा ( $30.3$  कि० कै०) के लगभग बराबर है। अतः यदि अभिक्रिया की अभिक्रिया ऊष्मा नहीं पता हो तो विभिन्न बन्धन ऊर्जाओं की सहायता से इसका मान निकाला जा सकता है।

(ii) बन्धन ऊर्जाओं की सहायता से तत्वों की आवेशक विद्युत-ऋणताओं का ज्ञान किया जा सकता है। उदाहरणार्थ ऊपर दी गई तालिका से हमें ज्ञात है कि  $H-H$  और  $C-C$  बन्धों की बन्धन ऊर्जाएँ क्रमशः  $104.2$  और  $82.6$  कि० कैलोरी हैं। यदि यह मान लिया जाय कि  $C-H$  बन्ध की बन्धन ऊर्जा उपरोक्त दोनों बन्धों की बन्धन ऊर्जाओं के जोड़ का आधा होती है तब  $C-H$  बन्ध की बन्धन ऊर्जा  $1/2 (104.2 + 82.6) = 93.4$  कि० कैलोरी होनी चाहिए। सारणी 2.5 से इसका मान  $98.7$  कि० कै० है। चूँकि इन दोनों मानों में अन्तर है अतएव  $C-H$  बन्ध में शतप्रतिशत सहसंयोजी गुण नहीं होगा वरन् यह आंशिक आयनिक बन्ध गुण भी रखेगा। ( $C-H$  बन्ध का आंशिक आयनिक गुण उनकी भिन्न भिन्न विद्युत-ऋणताओं के कारण होता है) अतः विद्युत-ऋणता और बन्धन ऊर्जा में एक सरल सम्बन्ध होता है और बन्धन ऊर्जाओं की सहायता से वैज्ञानिकों ने आपेक्षिक विद्युत-ऋणताओं का पता लगा लिया है।

(iii) इसकी सहायता से किसी अभिक्रिया की क्रिया का पता लगाया जा सकता है। उदाहरणार्थ हम यहाँ पर मेथेन के क्लोरीनीकरण और फ्लोरीनीकरण की क्रियाओं का अध्ययन करेंगे। ऐसा सम्भव है कि ये क्रियाएँ निम्न क्रियाविधि द्वारा हों।





जहाँ  $\text{X} = \text{F}$  या  $\text{Cl}$

ऊपर दी गई तालिका से विदित है कि  $\text{C}-\text{H}$  और  $\text{Cl}-\text{Cl}$  की बन्धन ऊर्जाएँ, क्रमशः 98.7 और 58.0 कि० कैलोरी हैं। अतः इन बन्धों के टूटने में  $98.7 + 58.0 = 156.7$  कि० कैलोरी ऊष्मा की आवश्यकता होगी, जबकि  $\text{H}-\text{Cl}$  बन्ध बनाने में केवल 103.2 कि० कैलोरी ऊष्मा का ही निकास होता है। चूँकि इन दोनों मानों में अपेक्षाकृत अधिक अन्तर है, अतः मेथेन का क्लोरीनीकरण उपरोक्त क्रियाविधि द्वारा सम्भव नहीं है।

$\text{C}-\text{H}$  और  $\text{F}-\text{F}$  की बन्धन ऊर्जाओं का योग  $98.7 + 36.6 = 135.3$  कि० कैलोरी है। यह  $\text{H}-\text{F}$  बन्ध की बन्धन ऊर्जा (134.6 कि० कैलोरी) के काफी समीप है। अतः मेथेन का फ्लोरीनीकरण उपरोक्त क्रियाविधि द्वारा हो सकता है।

### प्रश्न

1. कार्बनिक यौगिकों की रचना के संरचनात्मक सिद्धान्त पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखो।

2. संक्षिप्त टिप्पणी लिखो—

- (अ) द्व्युत्त संयोजी बन्ध
- (ब) सहसंयोजी बन्ध
- (स) उप-सहसंयोजी बन्ध

3 (अ) निम्नलिखित पदों की व्याख्या कीजिए—

(i) ऑर्बिटल (ii) इलेक्ट्रॉन का आवेश भण्ड

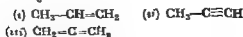
1s ऑर्बिटल के इलेक्ट्रॉन घनत्व का आप किस प्रकार चित्रण करेंगे ?

(ब) (i)  $\sigma$  बन्ध तथा (ii)  $\pi$  बन्ध निर्माण हेतु दो  $p$ -ऑर्बिटल किस प्रकार अतिव्यापन करते हैं ? चित्रों द्वारा समझाइए। इनमें से कौन सा बन्ध प्रबल होता है और क्यों ?

4. (अ) निम्नलिखित पदों से आप क्या समझते हैं—

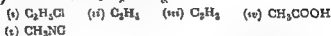
- (i)  $\sigma$ -कार्बन परमाणु की उत्तेजित अवस्था
- (ii)  $\sigma$ -आणविक ऑर्बिटल
- (iii)  $\pi$ -आणविक ऑर्बिटल

(व) मकर ऑक्टेटल का क्या अभिप्राय है ? निम्नलिखित संरचनाओं में प्रत्येक कार्बन परमाणु पर उसका संकरण दर्शाइए :—

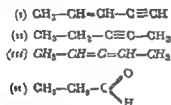


5 (अ) कार्बन परमाणु बन्ध बनाने के लिए कब  $sp^3$ ,  $sp^2$  और  $sp$  संकर ऑक्टेटल का उपयोग करता है ?

(ब) निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र लिखो—



6 (अ)  $\sigma$  और  $\pi$  बन्ध से आप क्या समझते हैं ? निम्नलिखित योगिकों में  $\sigma$  व  $\pi$  बन्धों को दर्शाइए—



(ब) उपरोक्त सभी संरचनाओं में प्रत्येक कार्बन परमाणु पर संकरण के प्रकार को भी दर्शाइए ।

7 (अ) निम्नलिखित के ऑक्टेटल चित्र बनाइए—

(i) मेथेन (ii) एथीन और (iii) एथाइन

(ब) निम्नलिखित पदों की व्याख्या कीजिए—

(i) सहसंयोजक बन्ध (ii) संकरण तथा  
 (iii) लवेल एव बान्ट हाँफ सिद्धान्त

8 (अ) निम्नलिखित पदों की संज्ञाकरण व्याख्या कीजिए—

(i) बन्ध लम्बाई (ii) बन्धन कोण एवं (iii) उच्चतम ऊर्जा

(ब) एक कार्बन परमाणु के—

(i) दो  $sp$  संकर ऑक्टेटल  
 (ii) तीन  $sp^2$  संकर ऑक्टेटलों तथा  
 (iii) चार  $sp^3$  संकर ऑक्टेटलों के चित्र बनाइए और उनका अभिविन्यास भी कीजिए ।

9. बन्ध लम्बाई से क्या समझते हो ? निम्नलिखित अणुओं में कार्बन-कार्बन बन्ध लम्बाइयाँ क्या-क्या हैं—

(अ) एथेन, (ब) एथीन, (स) एथाइन, (द) बेन्जीन

10 बताइये कि निम्नलिखित अणुओं में किस प्रकार का संकरण है तथा उनमें संयोजक बन्धन कौन सा है ?

(अ) एथेन (ब) एथीन (स) एथाइन

11 बन्धन ऊर्जा की परिभाषा दो। इसके मुख्य मुख्य दो उपयोग भी दो।

12 रिबन स्थानों की पूर्ति कीजिए—

(i) कार्बन परमाणु में तीन - कक्षाक होते हैं।

(ii) एथेन में संकरण होता है।

(iii) एक ही कक्षाक के दो इलेक्ट्रॉनों के चक्रण की दिशा होती है।

(iv) बेन्जीन के कार्बन परमाणुओं में संकरण होता है।

(v) ऐसीटिलीन के कार्बन परमाणुओं में संकरण होता है।

(vi) एथीन में कार्बन-कार्बन बन्ध की बन्ध लम्बाई है जबकि एथेन में यह लम्बाई होती है।

(vii) ऐसीटिलीन में  $H-C-C$  बन्धन कोण है।

[उत्तर—(i)  $2p$  (ii)  $sp^3$  (iii) विपरीत (iv)  $sp^2$  (v)  $sp$   
(vi)  $1.34 \text{ \AA}$ ,  $1.54 \text{ \AA}$  (vii)  $180^\circ$ ]

13 (अ) निम्नलिखित को परिभाषित कर समझाइए—

(i) मिश्रित बन्ध, (ii) बन्धन सामर्थ्य।

(ब) निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र दीजिए—

(i) प्रोपेनॉन 2, (ii) एथिल ऐमीन (iii) एथिल ऐसीटेट

(iv) एथेनॉल (राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972)

14 ऑर्बिटल के संकरण के विषय में क्या जानते हो ? निम्नलिखित प्रकार के संकरण के विषय में लिखिए कि प्रत्येक के एक साधारण भौतिक के ऑर्बिटल का चित्र बनाइए—

(i)  $sp^3$  (ii)  $sp^2$  (iii)  $sp$

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

15 (अ) निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र दीजिए—

(i) एथाइन (ii) एथिन ऐमीन (iii) ग्रेमेट ऐन्थ्रैसोइड,

(iv) एथेनोइक अम्ल, (v) टेट्राक्लोरो मेथेन।

(ब) निम्नलिखित को परिभाषित करके समझाइए—

(i) बन्ध, (ii) बन्धन लम्बाई (iii) बन्धन कोण।

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

16 (अ) निम्नलिखित को परिभाषित करके समझाइए—

(i)  $sp$ -संकरण (ii) बन्धन लम्बाई

(ब) निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र दीजिए—

- (i) कार्बोमाइड, (ii) ऐथेनोइक अम्ल (iii) टेट्राक्लोरो मेथेन  
(iv) ऐथेनॉल

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972 पूरक परीक्षा)

17 (अ) निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र दीजिए—

- (i) ऐसीटिल क्लोराइड (ii) मेथेनॉल (iii) यूरिया (iv) एथिल ऐमीन।

(ब) निम्नलिखित को परिभाषित कर समझाइए—

- (i)  $\pi$ -बन्ध (ii) हाइड्रिडीकरण।

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

18. (अ) ऑक्टेटो के संकरण का क्या अर्थ है? उचित उदाहरण देते हुए  $sp$ ,  $sp^2$  तथा  $sp^3$  प्रकार के संकरण का विश्लेषण कीजिए।

(राजस्थान पी०एम०टी०, 1974)

(ब) निम्नलिखित यौगिकों में विभिन्न बन्धों की लम्बाई व बन्धन कोण का मान लिखिए—

- (i) मेथेन (ii) एथिलीन (iii) ऐसीटिलीन

यह ज्ञात है कि  $H—$ ,  $C—$ ,  $C=$  और  $C\equiv$  की सहसंयोजी बिज्याएं क्रमशः  $0.30 \text{ \AA}$ ,  $0.77 \text{ \AA}$ ,  $0.67 \text{ \AA}$  और  $0.60 \text{ \AA}$  है।

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1976)

19 बताइए कि प्रश्न 6 (अ) के अन्तर्गत दी गई संरचनाओं में प्रत्येक बन्ध के बनने में किस प्रकार के ऑक्टेट का अतिव्यापन होता है?

# कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण तथा नामकरण

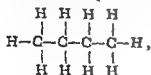
(Classification and Nomenclature of Organic Compounds)

## कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण

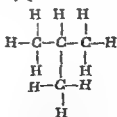
कार्बनिक यौगिक मुख्यतः तीन वर्गों में बाँटे जाते हैं :

- (अ) ऐलिफैटिक (Aliphatic), विवृत शृङ्खला (Open-chain) या अचक्रीय (Acyclic) यौगिक
- (ब) कार्बोसाइक्लिक (Carbocyclic), आइसोसाइक्लिक (Isocyclic) या होमोसाइक्लिक (Homocyclic) यौगिक
- (ग) विषमचक्रीय (Heterocyclic) यौगिक

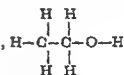
(अ) ऐलिफैटिक यौगिक—ऐलिफैटिक शब्द (ग्रीक शब्द ऐलिफर-फैंट अर्थात् बसा) आरम्भ में उन यौगिकों को नाम देने में प्रयोग किया जाता था जो साधारण-तया वसा (fats) में पाए जाने थे। इनमें कार्बन परमाणु परस्पर एक अशाखित (unbranched) अथवा शाखित (branched) विवृत शृङ्खला में जुड़े होते हैं। चूँकि इन यौगिकों में सिरों के कार्बन परमाणु एक-दूसरे से जुड़े हुए नहीं होते हैं इसीलिए इन्हें अचक्रीय यौगिक भी कहा जाता है। कुछ साधारण ऐलिफैटिक यौगिकों के उदाहरण नीचे दिये गए हैं—



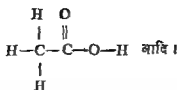
॥ ब्यूटेन  
(सरल शृङ्खला)



आइसो-ब्यूटेन  
(शाखित शृङ्खला)



एथिल ऐल्कोहॉल



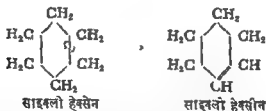
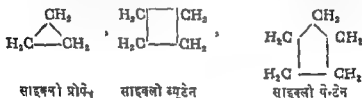
ऐसीटिक अम्ल

(घ) कार्बोसाइक्लिक यौगिक—इनकी बलयी संरचना (Ring Structure) होती है, जिनमें बलया निर्माता परमाणु सभी कार्बन के होते हैं। इसीलिए इन्हें कार्बोसाइक्लिक यौगिक कहा जाता है। कार्बोसाइक्लिक यौगिकों को दो भागों में बांटा जाता है :

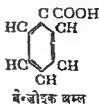
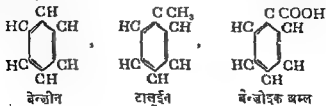
(१) ऐलिसाइक्लिक यौगिक (Alicyclic Compounds)

(२) ऐरोमैटिक यौगिक (Aromatic Compounds)

(१) ऐलिसाइक्लिक यौगिक—ये यौगिक जिनमें बलयी संरचना होती है, और जिनके गुण विद्युत श्रृंखला यौगिकों से काफी भिन्न-जुलते होते हैं, ऐलिसाइक्लिक यौगिक कहलाते हैं। कुछ ऐलिसाइक्लिक यौगिकों के उदाहरण नीचे दिए हैं



(२) ऐरोमैटिक यौगिक—ये यौगिक सामान्यतः बेजों के व्युत्पन्न होते हैं। इस प्रकार के अधिकांश यौगिकों में एक विशेष प्रकार की मीठी गंध (Aroma माने मीठी गन्ध) होती है। इसीलिए इन्हें ऐरोमैटिक यौगिक कहते हैं। कुछ साधारण उदाहरण अगले पृष्ठ पर दिये गये हैं।



इनमें C-वलय (Carbon-Ring) की मुख्य विशेषता एकान्तर द्वि-बन्ध (Alternate double bond) है।

(स) विषम-चक्रीय यौगिक—ये वे चक्रीय यौगिक हैं जिनमें कम से कम एक परमाणु वलय (Ring) में कार्बन से भिन्न हो। साधारणतया विषम परमाणु वलय में C, N या S होने हैं। उदाहरणार्थ—



एथिलीन  
ऑक्साइड



फ्युरेन  
(Furane)



पायरोल  
(Pyrrole)

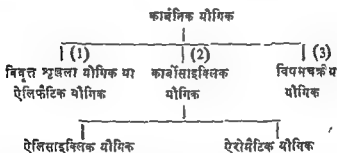


थायोफीन  
(Thiophene)



पिरिडीन  
(Pyridine)

सक्षेप में उपरोक्त वर्गीकरण को इस प्रकार भी दिखा सकते हैं—



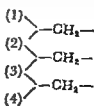
सजातीय श्रृंखला (Homologous Series)—पैराफिंस के सूत्रों का प्रेक्षण करने पर हमें ज्ञात होता है कि प्रत्येक सदस्य का सूत्र अगले सदस्य के सूत्र से  $\text{CH}_2$  मूलक द्वारा बढ़ जाता है। उदाहरणार्थ—

मेथेन  $\text{CH}_4$

एथेन  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$

प्रोपेन  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

ब्यूटेन  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



इस प्रकार बने हुए यौगिकों की माला जिसके दो क्रमागत सदस्यों के आणविक सूत्र में  $-\text{CH}_2-$  ग्रुप का अन्तर रहता है, सजातीय श्रेणी (Homologous Series) कही जाती है, और श्रेणी के सदस्य परस्पर एक-दूसरे के समजात (Homologue) कहलाते हैं।

कार्बनिक यौगिकों के इस गुण को जिसके कारण वे सजातीय श्रेणी बनाते हैं, सजातीयता (Homology) कहते हैं।

इसी प्रकार कार्बनिक रसायन में अन्य वर्गों के यौगिक जैसे ऐल्कीन, ऐल्काइन, ऐल्कोहॉल, ऐलिडहाइड आदि भी सजातीयता दर्शाते हैं।

सजातीय श्रेणियों के लक्षण (Characteristics)—सजातीय श्रेणियों के कुछ मुख्य लक्षण निम्न हैं :—

(1) सजातीय श्रेणी के सदस्यों को किसी एक सामान्य सूत्र से प्रदर्शित कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, ऐल्केन का सामान्य सूत्र  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , ऐल्कीन्स का  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  व ऐल्कोहॉल्स का सामान्य सूत्र  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  होता है, जहाँ  $n$  कार्बन परमाणुओं की संख्या को दर्शाता है।

(2) दो क्रमागत समजातों के अणुसूत्री में  $\text{CH}_2$  समूह का अन्तर होता है।

(3) समजात आपस में बनाने की कई विधियों व रासायनिक गुणों के दृष्टिकोण में काफी मिलते-जुलते होते हैं।

(4) जैसे जैसे हम श्रेणी में ऊपर चढ़ते हैं (अणुभार के आरोही क्रम में) या नीचे आते हैं (अणुभार के अवरोही क्रम में) तो इन यौगिकों के भौतिक गुणों में एक नियमित श्रेणीकरण (gradation) पाते हैं।

क्रियात्मक समूह (Functional group)—कार्बनिक रसायन अनेकों सजातीय श्रेणियों का अध्ययन है। किसी भी सजातीय श्रेणी का विशेष गुण उसमें उपस्थित किसी क्रियात्मक समूह (Functional group) के कारण होता है।

एक परमाणु या परमाणुओं का समूह जिसके कारण कार्बनिक यौगिकों के किसी विशेष कुटुम्ब (Family) की संरचना व गुणों को प्रदर्शित किया जा सके, क्रियात्मक समूह कहलाता है। उदाहरणार्थ ऐल्किल ऐलाइड्स का क्रियात्मक समूह हैलोजेन परमाणु है तथा ऐल्कीन्स व ऐल्कोहॉल्स में क्रियात्मक समूह क्रमशः  $\text{C}=\text{C}$  व  $-\text{OH}$  ग्रुप हैं। कुछ विशेष क्रियात्मक समूह सारणी 31 में वर्णित हैं—



## सारणी 3.1. कुछ प्रमुख क्रियात्मक समूह

क्रियात्मक समूह		नाम	निर्मित यौगिकों का वर्ग	प्रासंगिक सदस्य
संरचना	द्विवन्ध त्रिवन्ध हाइड्रॉक्सी वर्ग कार्बोनिल वर्ग कार्बोक्सिलिक वर्ग साइनो वर्ग ऐमिडो वर्ग नाइट्रो वर्ग ऐमीनो वर्ग ईथर वर्ग	नाम		
(1) $C=C$	द्विवन्ध	एल्कीन	एल्कीन	$CH_2=CH_2$ , एथिलीन
(2) $C\equiv C$	त्रिवन्ध	एल्काइन	एल्काइन	$CH\equiv CH$ , ऐसीटिलीन
(3) $-OH$	हाइड्रॉक्सी वर्ग	एल्कोहॉल	एल्कोहॉल	$CH_3-OH$ , मेथिल ऐल्कोहॉल
(4) $>C=O$	कार्बोनिल वर्ग	ऐल्डिहाइड या कीटोन	ऐल्डिहाइड या कीटोन	$CH_3-C(=O)H$ , ऐसेट-ऐल्डिहाइड
(5) $-C(=O)OH$	कार्बोक्सिलिक वर्ग	कार्बोक्सिलिक अम्ल	कार्बोक्सिलिक अम्ल	$CH_3-C(=O)OH$ , ऐसीटिक अम्ल
(6) $-C\equiv N$	साइनो वर्ग	साइनाइड्स	साइनाइड्स	$CH_3-CN$ , मेथिल साइनाइड
(7) $-C(=O)NH_2$	ऐमिडो वर्ग	ऐमाइड्स	ऐमाइड्स	$CH_3-CO-NH_2$ , ऐसेट-ऐमाइड
(8) $-NO_2$	नाइट्रो वर्ग	नाइट्रोसर्फिन्स	नाइट्रोसर्फिन्स	$CH_3-NO_2$ , नाइट्रोमेथेन
(9) $-NH_2$	ऐमीनो वर्ग	ऐमीन्स (प्राइमरी)	ऐमीन्स (प्राइमरी)	$CH_3-NH_2$ , मेथिल ऐमीन
(10) $-O-$	ईथर वर्ग	ईथर्स	ईथर्स	$C_2H_5-O-C_2H_5$ , डाइ-एथिल ईथर

कार्बनिक यौगिकों की नाम पद्धति—कार्बनिक यौगिकों के नामकरण की साधारणतया निम्न तीन पद्धतियाँ हैं

- (i) रूढ़ पद्धति (Trivial system)
- (ii) व्युत्पन्न प्रणाली (Derived system)
- (iii) आई यू पी ए सी (International Union of Pure and Applied Chemistry) पद्धति या जेनेवा प्रणाली (Geneva system)

(i) रूढ़ पद्धति—इस पद्धति में साधारणतया यौगिकों के नाम, उनके स्रोत जिनसे वे व्युत्पन्न हैं या प्राप्त होते हैं के प्रसंग से दिए जाते हैं, या यौगिकों के नाम उनके किसी विशेष गुण से सम्बन्धित होते हैं।

ऐसे नाम प्रायः पुराने हो गए हैं। नामकरण के लिए क्रमबद्ध नियमों के प्रचलन के पूर्व तक ही ये नाम अपनाये गये थे। उदाहरण के लिए, हाइड्रोकार्बन  $\text{CH}_4$ , जो दलदल से प्राप्त एक गैस है, मार्श गैस (Marsh Gas) के नाम से पुकारी जाती थी। इसी प्रकार सेव (पाइरस मेलस) से प्राप्त अम्ल को मैलिक अम्ल, मूत्र (Urine) में प्राप्त अम्ल को यूरिक अम्ल और घोड़े के मूत्र (Horse urine) से प्राप्त अम्ल को हिप्पूरिक अम्ल कहा गया।

(ii) व्युत्पन्न प्रणाली—इस पद्धति में नामों की व्युत्पत्ति तर्कपूर्ण और क्रमबद्ध तरीके से होती है। जैसे ऐल्किल मूलक या ऐल्किल वर्ग बहुत से नामों के लिए आरम्भ देने को पर्याप्त होता है।

मेथिल	$\text{CH}_3$	मेथेन	$\text{CH}_4$ से
एथिल	$\text{C}_2\text{H}_5$	एथेन	$\text{C}_2\text{H}_6$ से

अब, माना इन वर्गों से एक हैलोजेन परमाणु सलग्न होता है, तो उसका नाम ऐल्किल हैलाइड दिया जाता है। जैसे कि  $\text{CH}_3\text{Cl}$ —मेथिल क्लोराइड,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  एथिल आयोडाइड कहे जाते हैं।

(iii) आई यू पी ए सी प्रणाली (आई. यू. सी. या जेनेवा प्रणाली)—1892 में जेनेवा सम्मेलन में इंटरनेशनल केमिकल कांग्रेस (International Chemical Congress) ने सरल और अधिकतर अनुप्रयोज्य सिद्धान्तों पर आधारित नामकरण के लिए प्रणाली की युक्ति की। आई. यू. सी. के आगामी सम्मेलनों में इस प्रणाली का शोधन और सुधार होता गया (इसीलिए इस प्रणाली का नाम आई. यू. सी. प्रणाली पड़ा)। आगे इस पद्धति को जेनेवा प्रणाली या पद्धति कहेंगे। जेनेवा प्रणाली नाम अनिवार्य रूप से यौगिक की आणविक संरचना पर आधारित होता है, अतः यह इसके अन्य नामों की अपेक्षा अच्छा होता है, कारण कि यह नाम के साथ-साथ यौगिक की संरचना का यथार्थ चित्रण भी करता है। इस प्रणाली में

और अधिक सुधार लाने के लिए समय-समय पर प्रयास किया गया। एक समय लीज (Liege, Belgium) में 1930 में इसीलिए सम्मेलन हुआ था। आई०यू०पी०सी० प्रणाली का 1958 में आई०यू०पी०ए०सी० (International Union of Pure and Applied Chemistry) में थाड़ा रूपान्तरण कर दिया है। लेकिन दोनों प्रणालियों के नामकरण में विशेष अन्तर नहीं है।

कार्बनिक यौगिकों के मुख्य वर्गों और उनके नामकरण से पूर्व हम आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति की कुछ मुख्य-मुख्य बातों पर प्रकाश डालेंगे।

(क) जेनेवा नामन-य की आधारशिमा पैराफिन हाइड्रोकार्बन्स (या ऐल्केन्स) की थी है, जो कि मेथेन ( $\text{CH}_4$ ) में आरम्भ होती है और  $\text{CH}_2$  समूह की वृद्धि के साथ लम्बी गृहलता बनाती हुई बढ़ती है। इस श्रेणी के प्रथम चार सदस्यों के ये ही नाम (मेथेन, एथेन, प्रोपेन और ब्यूटेन) रखे गए हैं जो कि पहले से प्रचलित हैं। आगे के नाम उनमें उपस्थित लम्बी में लम्बी विवृत्त गृहलता में विद्यमान कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर रखे गए हैं। जैसे  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  को पेंटेन (ग्रीक भाषा में पेंटा का अर्थ है पांच),  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  को हेक्सेन (हेक्स का अर्थ है छ),  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  को डेकेन (डेका का अर्थ है दस) आदि कहा जाता है।

(ख) अन्य कार्बनिक यौगिकों को ऐल्केन्स का ही अनुत्पन्न माना जाता है और प्रत्येक अभिलाक्षणिक समूह को निश्चित अनुत्तमों (suffixes) या पूर्व-लम्बों (prefixes) से निम्नित किया जाता है। कुछ वर्गों के साधारण नाम, उनके आई०यू०पी०ए०सी० नाम तथा अनुत्तमों और पूर्व-लम्बों का वर्णन नीचे अलग-अलग सारिकाओं में दिया गया है।

सारणी 3.2. साधारण नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम तथा अनुत्तम

वर्ग का साधारण नाम	क्रियात्मक समूह	आई०यू०पी०ए०सी० नाम	अनुत्तम (Suffix)
✓ पैराफिन	$\text{C}-\text{C}$ बन्ध	ऐल्केन	-ane (—एन)
✓ ओलिफिन	$\text{C}=\text{C}$ बन्ध	ऐल्कीन	-ene (—ईन)
✓ ऐसीटिलीन	$\text{C}\equiv\text{C}$ बन्ध	ऐल्काइन	-yne (—आइन)

ऐल्कोहॉल	$-\text{OH}$	ऐल्केनॉल	$-\text{ol}$ (—आल)
ऐलिडहाइड	$-(\overset{*}{\text{C}})\text{HO}$	ऐल्केनैल	$-\text{al}$ (—ऐल)
कीटोन	$>(\overset{*}{\text{C}})=\text{O}$	ऐल्केनान	$-\text{one}$ (—ऑन)
कार्बोक्सिलिक अम्ल	$-(\overset{*}{\text{C}})\text{OOH}$	ऐल्केनॉइक अम्ल	$-\text{oic}$ (अम्ल) (—ऑइक अम्ल)
अम्ल हैलाइड	$-(\overset{*}{\text{C}})\text{O}-\text{X}$ जहाँ $\text{X}=\text{हैलोजेन}$	ऐल्केनायस हैलाइड	$-\text{oyl halide}$ (—आयल हैलाइड)
अम्ल ऐमाइड	$-(\overset{*}{\text{C}})\text{ONH}_2$	ऐल्केन ऐमाइड	$-\text{amide}$ (—ऐमाइड)
ऐसिड एस्टर	$-(\overset{*}{\text{C}})\text{OOR}$	ऐल्किल ऐल्केनाइट	$\text{R}-\text{oate}$ (ऐल्किल ओएट)
ऐमीन	$-\text{NH}_2$	ऐल्किल ऐमीन	$-\text{amine}$ (—ऐमीन) कोई अनुसंग नही/साधारण नामे जैसा ही नाम होता है।
नाइट्राइल	$-(\overset{*}{\text{C}})\equiv\text{N}$	ऐल्केन नाइट्राइन	$-\text{nitrile}$ नाइट्राइन)

\*जिस कार्बन परमाणु को काष्ठक ( ) के अंदर दिया गया है, उसको ऐल्केन मूल शृंखला के नाम में गिना जाता है।

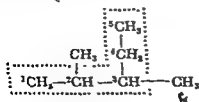
सारणी 3'3. साधारण नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम तथा पूर्वलग्न

वर्ग का साधारण नाम	क्रियात्मक समूह	आई०यू०पी०ए०सी० नाम	पूर्वलग्न (Prefix)
मोनोहैलोजेन व्युत्पन्न	$-X$ ( $X =$ हैलोजेन)	हैलोएल्केन	<u>Halo—</u> (हैलो—)
डाइहैलोजेन व्युत्पन्न	$-X_2$	डाइहैलो एल्केन	Dihalo— (डाइहैलो—)
ट्राइहैलोजेन व्युत्पन्न	$-X_3$	ट्राइहैलो एल्केन	Trihalo— (ट्राइहैलो—)
ईथर	$-OR$	एल्कोक्सी एल्केन	R—oxy (एल्किल— ऑक्सी—)

1. कार्बनिक यौगिकों के नामकरण के नियम (आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति के अनुसार)—कुछ मुख्य नियमों का वर्णन नीचे दिया गया है जिनकी सहायता से यौगिकों का नामकरण किया जाता है.—

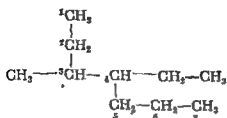
(1) दीर्घ शृंखला का नियम (Longest Chain Rule)—दिए गए यौगिक में कार्बन परमाणुओं की ऐसी शृंखला चुनी जाती है जो कि लम्बी से लम्बी हो अर्थात् जिसमें अधिक से अधिक कार्बन परमाणुओं का समावेश हो सके। तत्पश्चात् उस यौगिक का नामकरण उतने ही कार्बन परमाणु वाले हाइड्रोकार्बन से दिया जाता है।

उदाहरण 1.



यह पेंटेन का व्युत्पन्न है न कि ब्यूटेन का।

## उदाहरण 2.

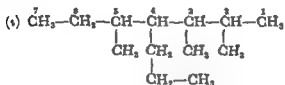


यह हेप्टेन का व्युत्पन्न है  
न कि पेंटेन का।

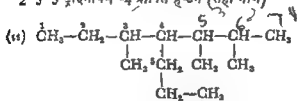
यह भी ध्यान देने योग्य बात है कि यह आवश्यक नहीं कि कार्बन परमाणुओं की चुनी गई दीर्घतम शृंखला सैतिज (horizontal) में हो।

(2) पार्श्व शृंखला की अधिकतम संख्या का नियम (Rule for the greatest number of side chains)—यदि किसी यौगिक में एक से अधिक दीर्घ कार्बन शृंखलाएँ सम्भव हों तो नामकरण के लिए वह शृंखला चुनी जाती है जिसमें कि पार्श्व शृंखला की संख्याएँ अधिकतम आती हैं।

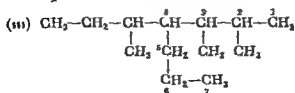
## उदाहरण



2, 3, 5 डाइमेथिल -4-प्रोपिल हेप्टेन (सही नाम)



3-मेथिल-4 (1, 2-डाइमेथिल प्रोपिल) हेप्टेन (गलत नाम)

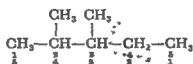


4-सेकण्डरी ब्यूटिल 2, 3 डाइमेथिल हेप्टेन (गलत नाम)

निरूपण (i) इसलिए सही माना जाता है क्योंकि इसमें चार ऐलिकल प्रतिस्थापी समूह हैं जबकि (ii) व (iii) में क्रमशः 2 और 3 प्रतिस्थापी ही हैं।

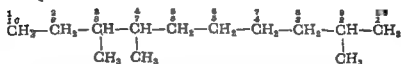
(3) न्यूनतम संख्या का नियम (Lowest Number Rule)—प्रथम नियम के अनुसार चुनी गई कार्बन शृंखला एक सिरे से दूसरे सिरे तक 1, 2, 3, 4 आदि संख्याओं से अंकित की जाती है। अब प्रतिस्थापी समूहों को शृंखला पर उनकी स्थिति के अनुसार अंक से निरूपित किया जाता है तथा अंकना उस सिरे से किया जाता है जिधर से प्रतिस्थापित समूह को न्यूनतम संख्या (lowest number) दी जा सके।

उदाहरण 1.



2, 3-डाइमेथिल पेन्टेन सही (3, 4-डाइमेथिल पेन्टेन गलत)

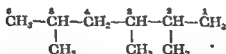
उदाहरण 2



2, 7, 8 ट्राइमेथिल डेकेन सही (3, 4, 9-ट्राइमेथिल डेकेन गलत)

यदि किसी यौगिक में दो या दो से अधिक ऐसी शृंखलाएँ हों जिनमें कि प्रतिस्थापियों की संख्या समान आती हो तो नामकरण उस शृंखला के अनुसार किया जाता है जिसमें कि समूहों का अंकन बारी-बारी से करने पर न्यूनतम संख्या आती हो।

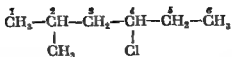
उदाहरण 3.



2, 3, 5-ट्राइमेथिल हेक्सेन सही (2, 4, 5-ट्राइमेथिल हेक्सेन गलत)

(4) अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम का नियम (Rule of Alphabetical Order)—यदि किसी यौगिक में एक से अधिक प्रतिस्थापी समूह उपस्थित हों तो उनके नाम अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार लिखे जावेंगे और उनकी स्थिति भी साफ-साफ दर्शायी जावेगी चाहे वे कार्बन शृंखला में कहीं भी स्थित क्यों न हों।

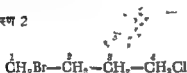
## उदाहरण 1.



4-क्लोरो-2-मेथिल हेक्सेन सही (2 मेथिल -4 क्लोरो हेक्सेन गलत)

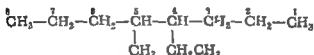
यह ध्यान रहे कि यदि दो या दो से अधिक प्रतिस्थापी समूहों की स्थिति दोनों सिरों से समान हो तो शृंखला का अंकन उस ओर से प्रारम्भ किया जाता है जिधर से वह मूलक, जिसके अंग्रेजी नाम का प्रथम अक्षर अंग्रेजी वर्णमाला क्रम में पहले आता है, पहले आवे।

## उदाहरण 2



1-ब्रोमो 4-क्लोरो ब्यूटेन सही (4 ब्रोमो-1 क्लोरो ब्यूटेन गलत)

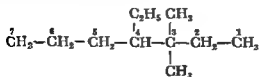
## उदाहरण 3



4-एथिल-5-मेथिल ऑक्टेन सही (4 मेथिल-5-एथिल ऑक्टन गलत)

(5) पूर्वलग्न के क्रम का नियम (Rule for the arrangement of Prefixes)—यदि किसी यौगिक में समान प्रतिस्थापी समूह एक से अधिक हों तो उन्हें पूर्वलग्नों (prefixes) जैसे—डाइ (di) और ट्राइ (tri) आदि से प्रदर्शित करते हैं। ऐसा करते समय नियम (4) का ही पालन किया जाता है और पूर्व लग्नों के प्रथम अक्षर का ध्यान नहीं दिया जाता है।

## उदाहरण

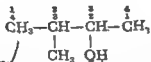


4-एथिल-3, 3-डाइमेथिल हेप्टेन सही (3, 3-डाइमेथिल-4-एथिल हेप्टेन गलत)



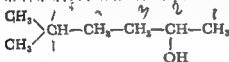
(6) क्रियात्मक समूह को न्यूनतम अंकित करने का नियम (Rule for the Lowest number for the Functional Group)—यदि किसी यौगिक में कोई क्रियात्मक समूह उपस्थित हो तो शृंखला अंकन इस प्रकार किया जाता है जिससे कि उस कार्बन परमाणु का अंकन न्यूनतम हो जिस पर कि क्रियात्मक समूह संलग्न हो चाहे इससे न्यूनतम संख्या नियम (3) का अतिक्रमण ही क्यों न होता हो।

उदाहरण



3-मेथिल-2-ब्यूटेनॉल सही (2-मेथिल-3 ब्यूटेनॉल गलत)

नोट—इस यौगिक को 3-मेथिल ब्यूटेन-2-ऑल भी कहा जा सकता है परन्तु आजकल अकारण नामों को तोड़ने का नियम नहीं रहा है। इसी प्रकार



को 5-मेथिल-2-हेक्सेनॉल कहा जाता है न कि 5-मेथिल हेक्सेन-2-ऑल।

आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखने की विधि—आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली में सम्पूर्ण यौगिक का नाम एक शब्द में दिया जाता है। अको और प्रतिस्थापियों के नाम को हाइफन ( - ) चिह्न लगाकर अलग-अलग किया जाता है और अको को आपस में कांमा ( , ) लगाकर अलग किया जाता है। प्रतिस्थापियों के नाम मूल नाम के पूर्वलग्न होते हैं। इस नियम का पाठन ऊपर के सभी नियमों में नाम लिखते समय किया गया है।

2. कुछ प्रमुख व्यक्तिगत वर्गों का नामकरण—उपरोक्त नियमों की सहायता से कुछ मुख्य वर्गों के नामकरण के विषय में विस्तार में नीचे समझाया गया है। अन्य वर्गों के नामकरण के विषय में व्यक्तिगत अध्यायों में वर्णन किया गया है।

1. संतृप्त हाइड्रोकार्बन—इन्हें ऐल्केन्स कहते हैं। इस श्रेणी का सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n+2}$  है। इस श्रेणी के प्रथम चार सदस्यों के नाम, जैसा बताया जा चुका है, वे ही रखे गए हैं जो पहले से प्रचलित हैं। आगे के सदस्यों के नाम कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर दिए जाते हैं जैसे  $C_6H_{14}$  को हेक्सेन,  $C_8H_{18}$  को ओक्टेन आदि कहा जाता है।

ऐल्किल मूलक (Alkyl Radicals)—यदि संतृप्त हाइड्रोकार्बन के अणु से एक H परमाणु निकाल दें, तो बचे हुए सामूहिक संयोजक को हाइड्रोकार्बन मूलक कहते हैं। यह हाइड्रोकार्बन मूलक “ऐल्किल मूलक” भी कहे जाते हैं। ये

कार्बनिक यौगिकों को नाम देने में लाभदायक होते हैं। उदाहरणार्थ  $\text{CH}_3\text{Cl}$  का रूढ़ नाम मेथिल क्लोराइड है। कुछ सामान्य मूलकों की सूची निम्न प्रकार है, जिनके रूढ़ नामों की ही आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली में भी अपना लिया गया है।

सारणी 3.4 कुछ ऐल्किल प्रतिस्थापित समूह और उनके आई०यू०पी०ए०सी० नाम

ऐल्किल अप्रतिस्थापित समूह	नाम	प्रतिस्थापी समूह के प्रकार
$\text{CH}_3$	मेथिल	प्राइमरी (प्राथमिक)
$\text{CH}_3\text{CH}_2-$	एथिल	प्राइमरी
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	न मॅल प्रोपिल	प्राइमरी
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	आइसो प्रोपिल	सेकण्डरी
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	नार्मल ब्यूटेन	प्राइमरी
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2-$	आइसो ब्यूटिल	प्राइमरी
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	सेकण्डरी ब्यूटिल	सेकण्डरी (द्वितीयक)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	टर्शरी ब्यूटिल	टर्शरी (तृतीयक)

अनुलग्न (suffix) 'ऐन' की जगह 'इल' लगाकर ऐल्किल मूलकों को नाम दिया जाता है।

कार्बन परमाणुओं के प्रकार (Classes of Carbon atoms)—कार्बन परमाणु निम्न चार प्रकारों में से किसी एक प्रकार का हो सकता है —

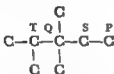
(i) प्राथमिक (Primary) कार्बन परमाणु—यह वह कार्बन परमाणु है जो केवल एक अन्य कार्बन परमाणु से संयुक्त होता है। इसे  $1^\circ$  या P से भी प्रदर्शित किया जाता है।

(ii) द्वितीयक (Secondary) कार्बन परमाणु—वह कार्बन परमाणु जो दो अन्य कार्बन परमाणुओं से संलग्न हो द्वितीयक कार्बन परमाणु कहलाता है। इसे  $2^\circ$  या S से भी प्रदर्शित करते हैं।

(iii) तृतीयक (Tertiary) कार्बन परमाणु—यह वह कार्बन परमाणु होता है जो तीन अन्य कार्बन परमाणुओं से संयुक्त होता है। इसे  $3^\circ$  या T से भी प्रदर्शित करते हैं।

(iv) चतुष्क (Quaternary) कार्बन परमाणु—जो कार्बन परमाणु चार अन्य कार्बन परमाणुओं से संयुक्त होता है, चतुष्क कार्बन परमाणु ( $4^\circ$  या Q) कहलाता है।

विभिन्न कार्बन परमाणुओं का निरूपण निम्न प्रकार दिखाया गया है —



68301  
6881

2 असंतृप्त हाइड्रोकार्बन—इस श्रेणी के यौगिक C-परमाणुओं में द्विवन्ध ( $\text{C}=\text{C}$ ) या त्रिवन्ध ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) की उपस्थिति से पहचाने जाते हैं। इसी आधार पर असंतृप्त हाइड्रोकार्बन दो वर्गों में विभाजित हैं।

(अ) ऐल्कीन्स या ओलिफिन्स—इनमें C-परमाणुओं में आपस में एक द्विवन्ध ( $\text{C}=\text{C}$ ) होता है। ये साधारणतया ऐल्कीन्स भी बड़े जाते हैं। लेकिन आई०यू०पी०ए०सी० नाम पद्धति के अनुसार ऐल्कीन्स के नाम में 'ऐन' अनुलग्न को 'ईन' से प्रतिस्थापित कर देते हैं। उदाहरणार्थ—

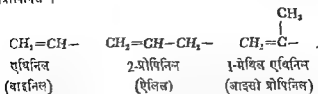
सूत्र	सामान्य नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम *
$\text{CH}_2$	मेथिलीन ( $=\text{CH}_2$ )	मेथीन.
$\text{C}_2\text{H}_4$	एथिलीन ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )	एथीन या एथिलीन*
$\text{C}_3\text{H}_6$	प्रोपिलीन ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ )	प्रोपीन
$\text{C}_4\text{H}_8$	ब्यूटिलीन ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ )	1-ब्यूटीन
	और $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2-ब्यूटीन
....	....	....
....	....	....
....	....	....

इस श्रेणी का संघटन सूत्र  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  है।

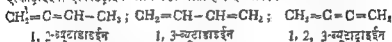
ऐल्कीनिल मूलक (Alkenyl radicals)—ऐल्कीन्स से प्राप्त मूलकों के नामों में अनुलग्न इनिल (enyl) लगाते हैं। इस प्रकार ब्यूटीन व पेन्टीन से प्राप्त मूलकों को श्रमश ब्यूटीनिल व पेन्टीनिल कहते हैं। कुछ ऐल्कीनिल मूलकों के रूढ़

\*आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति में  $\text{C}_2\text{H}_4$  का नाम एथिलीन भी रखा गया है।

नामों को बचावत अपना लिया गया है। ये हैं वाइनिन, ऐलिन और आइसोप्रोपिनिल।



कई यौगिकों में दो या दो से अधिक द्विवन्ध होने हैं। उन्हें ऐल्काडाइईन, ऐल्काट्राइईन, ऐल्काटेट्राइईन आदि कहा जाता है। इस प्रकार

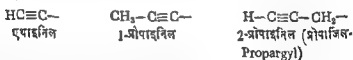


(व) ऐल्काइन्स या ऐसीटिलीन्स—इस श्रेणी के कार्बनिक यौगिकों में एक त्रिवन्ध ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) होता है। आई०यू०पी०ए०सी० नाम पद्धति के अनुसार ऐल्केन के नाम में “ऐन” अनुलग्न को “आइन” से प्रतिस्थापित कर देते हैं। उदाहरणार्थ—

सूत्र	सामान्य नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम
$\text{C}_2\text{H}_2$	ऐसीटिलीन ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ )	एथाइन या ऐसीटिलीन*
$\text{C}_3\text{H}_4$	ऐलिनोन ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ )	प्रोपाइन
$\text{C}_4\text{H}_6$	बुटनिलीन ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ )	2-व्यूटाइन
	और एथिल ऐसीटिलीन ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ )	1-ब्यूटाइन

इस श्रेणी का सामान्य सूत्र  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  है।

ऐल्काइनिल मूलक (Alkynyl radical)—जब ऐल्काइन के अणु में से एक हाइड्रोजन परमाणु निकाल लिया जाता है तो ऐल्काइनिल मूलक बनता है। उदाहरणार्थ—



जिन हाइड्रोकार्बनों में एक से अधिक त्रिवन्ध होते हैं तो उन्हें ऐल्काडाइआइन्स, ऐल्काट्राइआइन्स आदि कहा जाता है। इस प्रकार



3. एक से अधिक निष्पातक समूह वाले यौगिकों के लिए नियम (Rule for the compounds containing more than one functional group)—

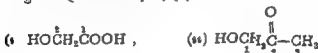
\*आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति में  $\text{C}_2\text{H}_2$  का नाम ऐसीटिलीन रख लिया गया है।

यदि किसी कार्बनिक यौगिक में एक से अधिक क्रियात्मक समूह हों तो उनको निम्न क्रम के अनुसार न्यूनतम सख्या दी जावेगी अर्थात् प्रधानता क्रम निम्न प्रकार होगा :—

- (i) अम्ल (ii) ऐसिड एन्हाइड्राइड (iii) कार्बोक्सिलिक एस्टर  
(iv) ऐसिल हैलाइड (v) ऐमाइड (vi) नाइट्राइल (vii) आइसो नाइट्राइल  
(viii) ऐलिडहाइड (ix) कोटोन (x) ऐल्कोहॉल (xi) ऐमीन (xii) ईथर  
(xiii) ऐल्काइन (xiv) ऐल्कीन ।

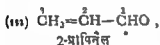
क्लोरो, प्रोपो, आयडो, नाइट्रो, मेल्किल एवं ऐरिल समूहों को प्रतिस्थापी के रूप में माना जाता है न कि मुख्य क्रियात्मक समूह । अतः ऐसे यौगिकों के नामकरण के लिए पहले मुख्य क्रियात्मक समूह का चयन कर लिया जाता है । तत्पश्चात् कार्बन शृङ्खला की वह लम्बी से लम्बी शृङ्खला चुनी जाती है जिसमें कि यह समूह उपस्थित हो । अतः उस ओर से किया जाता है जिससे कि इस समूह को न्यूनतम सख्या दी जा सके । शेष सभी समूहों की प्रतिस्थापी समूहों के रूप में गणना की जाती है ।

यदि दिए हुए यौगिक में एक से अधिक क्रियात्मक समूह हों तो शृङ्खला का चयन इस प्रकार किया जाता है जिससे कि उसमें अधिक से अधिक क्रियात्मक समूह आ सकें । कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं :—

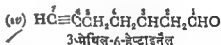


हाइड्राक्सी ऐथेनॉइक ऐसिड

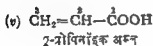
हाइड्राक्सी-2 प्रोपेनॉन



2-प्रोपिनल



3-मेथिल-6-हेप्टाइनल

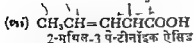


2-प्रोपिनॉइक अम्ल

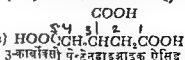


4 ऑक्सो पेन्टेनल

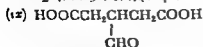
(यदि कोटो समूह एक प्रतिस्थापी के रूप में होता है तो पूर्ववर्तन ऑक्सो (oxo) का प्रयोग किया जाता है)



2-मैथिल-3 पेन्टीनॉइक ऐसिड



3-कार्बोक्सी पेन्टेनडाइआइक ऐसिड

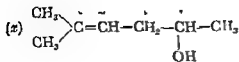


CHO

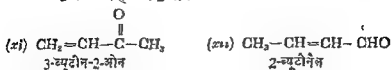
3-मेथेनॉयल पेन्टेन डाइऑइक ऐसिड

या 3-फॉर्मिल पेन्टेन डाइऑइक ऐसिड

1, 4



5-मेथिल-4-हाइड्रोक्सी-2-ऑल



3-ब्यूटीन-2-ओन

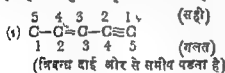
2-ब्यूटीनैल

4. एक द्विवन्ध व एक त्रिवन्ध रखने वाले यौगिकों (यानि इनाइन—*enynes*) का नामकरण—

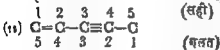
ऐसे हाइड्रोकार्बन जिनमें द्विवन्ध व त्रिवन्ध दोनों ही होते हैं ऐलिकनाइन्स—*alkenynes* (ऐल्काइनोंस नहीं) कहलाते हैं।

ऐसे यौगिकों का नामकरण करते समय निम्न दो बातों का ध्यान रखना आवश्यक है—

(अ) शृंखला का अंकन उस ओर से किया जाता है जिस ओर से द्विवन्ध अथवा त्रिवन्ध किसी को भी न्यूनतम संख्या दी जा सके अर्थात् अंकन उस ओर से प्रारम्भ करते हैं जहाँ से अणु में असंतृप्तता निकटतम हो। इस प्रकार

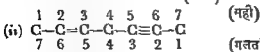
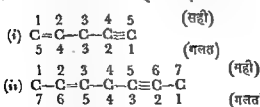


(त्रिवन्ध बाई ओर से समीप पड़ता है)

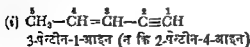


(द्विवन्ध बाई ओर से अंकन करने पर निकटतम आता है)

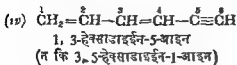
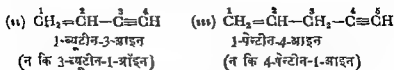
(ब) यदि द्विवन्ध और त्रिवन्ध की स्थिति समान आती हो तो द्विवन्ध को कम संख्या से अंकित किया जाता है। उदाहरणार्थ—



इनाइनों के कुछ उदाहरण तथा उनके आई०यू०पी०ए०सी० नाम नीचे दिए गए हैं :—



3-पेन्टीन-1-आइन (न कि 2-पेन्टीन-4-आइन)



### प्रश्न

- कार्बनिक यौगिकों का साधारण वर्गीकरण दीजिए।
- कार्बनिक यौगिकों का सक्षित वर्गीकरण, उनकी संरचना के आधार पर दीजिए।

3 (अ) निम्नलिखित नाम क्यों गलत हैं ? उनके ठीक आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखिए।

(i) 1-मेथिल पेन्टेन (ii) 3, 3-डाइमेथिल हेक्सेनॉल-4 (iii) 2 मेथिल-3-प्रोमो पेन्टेन (iv) 2-क्लोरो ब्यूटेन-3-ऑल।

(ब) निम्नलिखित यौगिकों की श्रेणियों में क्रियात्मक समूह बताइए :

- (i) ऐल्कोहॉल (ii) ऐमीन  
 (iii) ऐमाइड (iv) ऐलिडहाइड तथा कीटोन।  
 (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972)

4 (अ) निम्नलिखित किन्हीं तीन के संरचनात्मक सूत्र लिखो :

- (i) 2, 2, 4-ट्राइमेथिल पेन्टेन (ii) 3-क्लोरोप्रोपीन  
 (iii) 1, 3-ब्यूटा-डाइईन (iv) 2, 5-हेक्सेन डाइओन  
 (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

(ब) निम्नांकितों का संरचना सूत्र लिखिए —

(i) डाइएथिल-ऐसीटिलीन (ii) 2-क्लोरो-3-मेथिल ब्यूटेन (iii) 2-हाइड्रॉक्सि प्रोपेन-1, 2, 3-ट्राइओइक अम्ल, (iv) 4 हाइड्रॉक्सि n ब्यूट-1-ईन।

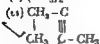
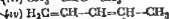
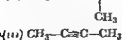
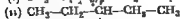
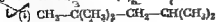
(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

5 आई०यू०पी०ए०सी० नामकरण प्रणाली के अनुसार क्या निम्न नाम सही हैं ? यदि नहीं, तो सही नाम दो। नामों की सुधारने का कारण भी समझाओ।

- (i) 3-एथिल ब्यूटेन (ii) 2, 2 डाइएथिल प्रोपेन (iii) 1-मेथिल-2-एथिल ब्यूटेन (iv) 2-मेथिल-3-एथिल-2-ब्यूटीन (v) 3, 4 डाइएथिल-3-पेन्टीन  
 (vi) 1-मेथिल-3-ब्यूटिल-1, 4-पेन्टाडाइआइन।

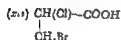
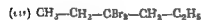
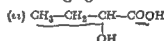
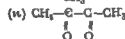
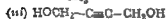
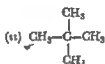
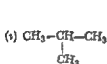
[उत्तर—(i) 3-मेथिल पेन्टेन (ii) 3, 3-डाइमेथिल पेन्टेन (iii) 3-एथिल पेन्टेन (iv) 2, 3-डाइमेथिल-पेन्ट-2-ईन (v) 3-एथिल-4-मथिल-हेक्म 3-ईन (vi) 3-ब्यूटिल-1, 4-हेक्साडाइआइन]

6 निम्नलिखित के आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखिए —



[उत्तर—(i) 2, 2, 4-ट्राइमेथिल पेन्टेन (iii) 3 मेथिल पेन्टेन (iii) 2-ब्यूटाइन (iv) 1, 3-पेन्टाडाइईन (v) 2 मेथिल ब्यूट 2-ईन (vi) 2-पेन्टाइन।

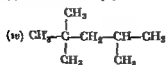
7. आई०यू०पी०ए०सी० के अनुसार निम्नलिखित योगिकों के नाम लिखिये —



[उत्तर—(i) 2-मेथिल प्रोपेन (ii) 2, 2-डाइमेथिल प्रोपेन (iii) 2-ब्यूटाइन-1, 4-डाइऑन (iv) ब्यूटेन-2, 3-डाइऑन (v) 2 क्लोरो एथेनॉल (vi) 2-हाइड्रॉक्सी ब्यूटेनॉइक अम्ल (vii) 3, 3-डाइब्रोमो हेक्सेन (viii) प्रोप-2-ईन-1-ऐल (ix) मेथिल एथेनोएट (x) 3-ब्रोमो-4 क्लोरो ब्यूटेनॉइक अम्ल (xi) 3-हेक्साइन (xii) 3 ब्रोमो-2 क्लोरो प्रोपेनॉइक अम्ल]

8. (म) निम्न के आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखिये :

(i) आइसो पेन्टेन (ii) डाइमेथिल कीटोन (iii) एथिलिडीन क्लोराइड





(ब) निम्न की संरचना दीजिए :—

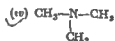
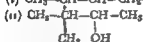
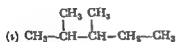
(i) 1-ब्रोमो, 2,2-डाइमैथिल प्रोपेन (ii) मेथेनॉइक अम्ल

(iii) मेसिटिल ऑक्साइड (iv) एथिल हाइड्रोजन सल्फेट।

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

[उत्तर—(अ) (i) 2-मेथिल ब्यूटेन (ii) प्रोपेनोन या ऐसीटोन (iii) 1,1-डाइ-ब्रोमो एथेन (iv) 2,2,4 ट्राइमैथिल पेन्टेन]

9 (अ) निम्नलिखित के आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति के अनुसार नाम लिखिए —



(ब) निम्नलिखित की संरचना लिखिए —

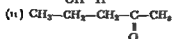
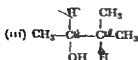
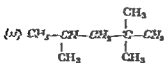
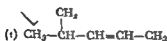
(i) 2-ब्रोमो-3-मेथिल ब्यूटेन (ii) 2-मेथिल प्रोपेनॉल

(iii) 3 ऐमीनो-2-मेथिल पेन्टानॉइक अम्ल (iv) ब्यूटीन-3 ओल-1

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

[उत्तर—(अ) (i) 2,3 डाइमैथिल पेन्टेन (ii) 3-मेथिल ब्यूटेन-2-ओल (iii) 1,4 ब्यूटेन डाइऑइक अम्ल (iv) ट्राइमैथिल ऐमीन]

10 (अ) आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली के अनुसार निम्नलिखित के नाम लिखिये —



(ब) निम्नलिखित के संरचना सूत्र लिखिये :—

- |                        |                                  |
|------------------------|----------------------------------|
| (i) N,N-डाइमेथिल ऐनलीन | (ii) 2,2,3,3 टेट्रामेथिल पेन्टेन |
| (iii) 3-क्लोरोप्रोपीन  | (iv) 2,2,4-ट्राइमेथिल-2-पेन्टीन  |
| (v) 2-ब्यूटाइन         | (v) 3-मेथिल-2-पेन्टानोन          |
- (राज० पी०एम०टी०, 1976)

[उत्तर—(अ) (i) 4-मेथिल पेन्ट-2-ईन (ii) 2,2,4 ट्राइमेथिल पेन्टेन  
(iii) 3-मेथिल ब्यूटेन-2-ऑन (iv) 2-पेन्टेनोन या पेन्टेन-2-ओन]

11 निम्नलिखित यौगिकों के आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति के अनुसार नाम व संरचना लिखिये .—

- |                               |                               |
|-------------------------------|-------------------------------|
| (i) आइसोप्रोपिल ब्रॉमाइड      | (ii) द्वितीयक-ब्यूटिल आयोडाइड |
| (iii) तृतीयक-ब्यूटिल क्लोराइड | (iv) n-प्रोपिल क्लोराइड       |
| (v) एथिलिडीन क्लोराइड         | (vi) वाइनिल क्लोराइड          |
| (vii) एथिल ऐसीटेट             | (viii) क्लोरोफॉर्म            |
| (ix) एथिलीन क्लोराइड          | (x) वाइनिल ऐमीटलीन            |

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1976)

12. (अ) निम्नलिखित के IUPAC नाम लिखिए :—

- (i)  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$
- (ii)  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- (iii)  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{COOH}$

(ब) निम्नलिखित के संरचना सूत्र लिखिए ,

- (i) 2,4, हेक्सा डाइईन
- (ii) 1,2,3-प्रोपेन ट्राइबॉल
- (iii) 2 आइसो प्रोपिल-4-मेथिल पेन्टेन

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

[उत्तर—(अ) (i) 2,3-डाइमेथिल-1 ब्यूटेनॉल (ii) 1-पेन्टीन-4-आइन  
(iii) 2-क्लोरो-3 मेथिल ब्यूटेनॉइक अम्ल]

13. निम्नलिखित योगिकों के सही आई०यू०पी०ए०सी० नाम दीजिए तथा यह भी समझाइए कि ये नाम गलत क्यों हैं :—

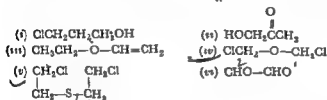
- (i) 1, 3-डाइमेथिल प्रोपाइन
- (ii) 2-मेथिल-3-एथिल-2-ब्यूटीन
- (iii) 2-क्लोरो-3-हाइड्रॉक्सी ब्यूटेन
- (iv) निम्नलिखित सूत्रों के उपयुक्त नाम लिखिए :—



(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

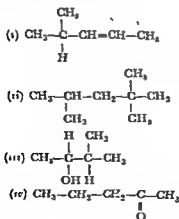
- [उत्तर—(अ) (i) 2-पेन्टाइन (ii) 2,3-डाइमेथिल-2-पेन्टीन  
(iii) 3-क्लोरो 2-ब्यूटेनॉल]

14. निम्नलिखित योगिकों के आई०यू०पी०ए०सी० नाम दीजिए :—



[उत्तर—(i) 3-क्लोरो-1-प्रोपेनाल (ii) हाइड्रॉक्सी-2-प्रोपेनोन  
(iii) एथाक्सी एथीन (iv) 1,1'-डाइक्लोरो डाइमेथिल ईथर या बिस (क्लोरो मेथिल) ईथर (v) 2,2'-डाइक्लोरो डाइएथिल सल्फाइड या बिस (1-क्लोरोएथिल) सल्फाइड (vi) 2-प्रोपाइन-1-एल (viii) 3-ब्यूटीरमाइड]

15. (अ) आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली के अनुसार निम्नलिखित के नाम लिखिए :—



✓ (द) निम्नलिखित के संरचना सूत्र लिखिए :—

- (i) 1-क्लोरो-2-मेथिल ब्यूटेन
- (ii) 3-क्लोरो-2-एथिल-ब्यूटेनॉल
- (iii) 3-पेन्टेनॉल
- (iv) 2-मेथिल प्रोपेनाइक एसिड
- (v) पेन्टेन

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

16 (ख) निम्नलिखित यौगिकों में से किन्हीं चार के आई०यू०पी०ए०सी० नाम व संरचना दीजिए —

- |                                 |                       |
|---------------------------------|-----------------------|
| (i) डाइएथिल ईथर                 | (ii) एथिलडीन क्लोराइड |
| (iii) डाइमेथिल कार्बिनॉल        | (iv) वाइनिल ऐसीटिलीन  |
| (v) आइसो ब्यूटिलीन              | (vi) नियो पेन्टेन     |
| (vii) द्वितीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड |                       |

(ब) निम्नान्वित सप्तान्वित सूत्रों में से किन्हीं चार को विस्तृत संरचनात्मक सूत्रों में बदलिये एवं इनके आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली के अनुसार नाम दीजिए :—

- |   |   |
|---|---|
| (i) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                   | (ii) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COCH}_3$ |
| (iii) $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$      | (iv) $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  |
| (v) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | (vi) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$         |
| (vii) $\text{HCO}_2\text{CH}_3$                   |   |

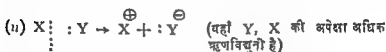
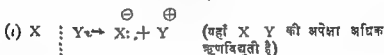
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

# अभिक्रियाओं की क्रियाविधियाँ— एक प्रारम्भिक धारणा

(Elementary Concepts about Reaction Mechanism)

बन्ध विखंडन या बन्ध फिशन (Bond fission)—जब कोई रासायनिक अभिक्रिया होती है तो दो परमाणुओं के बीच का सहसंयोजी बन्ध टूटता है। सहसंयोजी बन्धों का टूटना या विखंडन निम्न प्रकार से हो सकता है

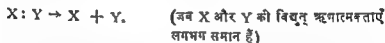
(क) जब सहसंयोजी बन्ध ( $X-Y$ ) के साक्षित युग्म के दोनो इलेक्ट्रॉन या तो  $X$  पर आ जाए या  $Y$  पर। इस प्रकार के युग्म के विखंडन को विषमभांश विखंडन या विषमभक्षण (Heterolysis) कहते हैं।



इस प्रकार आयनों की निम्न जातियाँ बन जाती हैं :



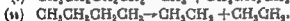
(ख) विकल्पतः (alternatively) बन्ध  $X-Y$  इस प्रकार भी विखंडित हो सकता है, जिससे कि प्रत्येक परमाणु साक्षित युग्म का एक-एक इलेक्ट्रॉन बांट लेता है। उदाहरणार्थ,



बन्ध के इस प्रकार के विखंडन को समभांश विखंडन या सम-अपघटन (Homolysis) कहते हैं। इससे मुक्त मूलकों (free radicals) का जन्म होता है।

वे अणु जिनमें विषम अयुग्मित (odd unpaired) इलेक्ट्रॉन विद्यमान होते हैं, मुक्त मूलक कहलाते हैं, उदाहरणार्थ मेथिल मूलक,  $\text{CH}_3$ , ट्राइफेनिल मेथिल मूलक,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , आदि। ये सभी योषात्मक गुण रखते हैं और अत्यधिक क्रियाशील जातिया हैं। मुक्त मूलक अनुचुम्बकीय (paramagnetic) होते हैं अर्थात् उनमें विषम अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण एक थोड़ा स्थायी चुम्बकीय आघूर्ण (magnetic moment) होता है। प्रथम मुक्त मूलक, ट्राइफेनिल मेथिल,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , की खोज गुम्बर्ट द्वारा 1900 में की गई थी। सामान्य ताप पर किसी गैसीय हाइड्रो-कार्बन से मुक्त मूलक का स्वतः निर्माण एक असम्भव बात है, क्योंकि  $\text{C}-\text{C}$  बन्ध को तोड़ने के लिए  $85^\circ\text{C}$  कि० कॅलोरी की आवश्यकता पड़ती है। हाइड्रोकार्बन प्रायः उच्च ताप पर ही इस प्रकार अपघटित होकर मुक्त मूलक देते हैं।

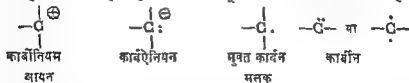
बहुत से प्रमाणों से स्पष्ट है कि उच्च ताप ( $600-700^\circ\text{C}$ ) पर व्यूटेन,  $\text{C}-\text{C}$  बन्ध के टूटने से, विभिन्न मुक्त मूलक (free radicals) देती है।



कोल्वे अभिक्रिया, ऐल्केन्स के हैमोजेनीकरण की अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि के प्रमुख उदाहरण हैं। इनके विस्तृत विवरण के लिए ऐल्केन्स का अध्याय देखो।

**कार्बन की कुछ अस्थायी मध्यवर्ती स्तिशील (Some Unstable Intermediate Species of Carbon) :**

अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों में कार्बन की मुख्यतः चार विभिन्न स्तिशील बनती हैं। ये बहुत अस्थायी होती हैं क्योंकि इनका औसत जीवन काल सैकण्ड का एक बहुत छोटा भाग होता है। इनकी निम्न सूची द्वारा निरूपित किया जाता है :



इन चारों ही स्तिशील का संक्षेप में वर्णन नीचे दिया गया है .

(i) कार्बोनियम आयन (Carbonium ion) — वह धन आवेशित आयन जिसमें एक ऐसा कार्बन परमाणु होता है जिसमें बाह्यतम कोश में इलेक्ट्रॉनों का  $\oplus$  परक,  $\text{C}^+$  होता है, कार्बोनियम आयन कहलाता है।  $\text{CH}_3\text{X}$  का विपभाज विखण्डन यदि निम्न प्रकार हो

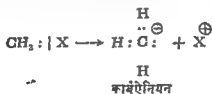


जिसमें बन्ध के दोनो इलेक्ट्रॉन्स X परमाणु के साथ चले जाते हैं तो कार्बन परमाणु के अष्टक में दो इलेक्ट्रॉन्स की कमी हो जाती है तथा उसके संयोजकता कोश में केवल छः इलेक्ट्रॉन्स रह जाते हैं। इस तरह मेथिल वर्ग पर एक धनावेश आ जाता है और यही कार्बोनियम आयन कहलाता है। इसका इलेक्ट्रॉनिक सूत्र इस प्रकार है :

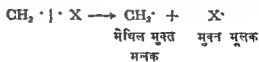


(ii) कार्बोऐनियन (Carbanion)—यह ऋण आवेशित आयन जिसमें एक ऐसा कार्बन परमाणु हो जिसके बाह्यतम कोश में इलेक्ट्रॉनों का अष्टक होता है, कार्बोऐनियन कहलाता है।

यदि  $\text{CH}_3\text{X}$  के विघटन विखंडन के फलस्वरूप  $\text{C}-\text{X}$  बन्ध के दोनो इलेक्ट्रॉन्स कार्बन पर चले जाते हैं तो उसके बाह्यतम कोश में इलेक्ट्रॉनों की संख्या आठ हो जाती है और मेथिल कार्बोऐनियन स्विशोज प्राप्त होती है।



(iii) कार्बन-मुक्त मूलक (Carbon free Radicals)—जब  $\text{CH}_3-\text{X}$  का समांश विखंडन होता है और  $\text{C}-\text{X}$  बन्ध के दोनो इलेक्ट्रॉन्स दोनों ही परमाणुओं पर समान रूप से (यानी प्रत्येक पर एक-एक) वितरित हो जाते हैं तो मुक्त मूलकों का जन्म होता है।



ऐसे मूलको पर कोई आवेश नहीं होता है। इनकी निम्न परिभाषा भी दी जा सकती है :

वे परमाणु या समूह जिनमें विषम अयुग्मित (odd unpaired) इलेक्ट्रॉन्स विद्यमान होते हैं, मुक्त मूलक कहलाते हैं।

(iv) कार्बोन (Carbene)—कार्बन की वे अस्थायी मध्यवर्ती स्थितीज जो द्वि संयोजक होते हैं, कार्बोन कहलाती है। ये भी मुक्त मूलको की भाँति उदासीन होती हैं और इनका निम्न इलेक्ट्रॉनिक सूत्र होता है :

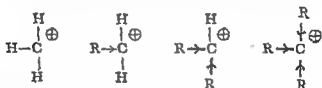


चूँकि इन्हें अपना बाह्यतम कोश के अष्टक को पूर्ण करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण की आवश्यकता होती है, अतः यह शक्तिशाली इलेक्ट्रोफ़ाइल की भाँति कार्य करते हैं। इनका विस्तार में वर्णन ऊँची कक्षाओं में पढ़ोगे।

**कार्बोनियम आयन और मुक्त मूलको का स्थायित्व (Stability of Carbonium ions and free radicals) :**

भौतिकी के नियम के अनुसार किसी भी आवेशित निकाय का स्थायित्व आवेश के फैलने से बढ़ जाता है। अतः जो भी परमाणु या समूह किसी सलग्न परमाणु पर उपस्थित चार्ज को फैलाता है, वही अणु को अधिक स्थायी बना देता है।

उदाहरणार्थ निम्न कार्बोनियम आयनों के स्थायित्व पर विचार करो —



मेथिल कार्बोनियम    प्राइमरी कार्बोनियम    सेकेंडरी कार्बोनियम    तृतीयक कार्बोनियम  
आयन                    आयन                    आयन                    आयन

यह सरलता से समझाया जा सकता है कि किसी भी कार्बोनियम आयन के घनात्मक कार्बन परमाणु से जितने अधिक ऐलिकल समूह सलग्न होते उतना ही कार्बोनियम आयन अधिक स्थायी होगा। इसका कारण यह है कि ऐलिकल समूह इलेक्ट्रॉन उन्मोची (+I) समूह होते हैं जिसके फलस्वरूप वे चार्ज को फैला देते हैं और आयन को स्थायी बना देते हैं।

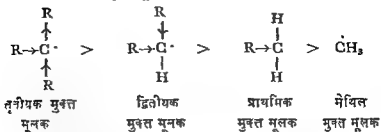
इस प्रकार इन आयनों का स्थायित्व निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है :

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक > मेथिल कार्बोनियम आयन

विभिन्न मुक्त मूलको के स्थायित्व भी इसी आधार पर समझाए जाते हैं तथा उनके स्थायित्व का क्रम भी इसी के अनुरूप होता है। यथा

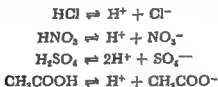


## मुक्त मूलकों का स्थायित्व



## अम्ल और क्षारक (Acids and Bases)

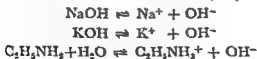
(1) आर्रेनिअस धारणा (Arrhenius Concept)—आर्रेनिअस के अनुसार अम्ल वे पदार्थ हैं जो जलीय विलयन में हाइड्रोजन आयन या प्रोटॉन ( $\text{H}^+$ ) देते हैं तथा क्षारक वे पदार्थ हैं जो जलीय विलयन में हाइड्रॉक्सिल आयन ( $\text{OH}^-$ ) देते हैं। उदाहरणार्थ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, नाइट्रिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल आदि अम्ल हैं और ये सभी जलीय विलयन में निम्न प्रकार हाइड्रोजन आयन देते हैं :



यहाँ यह ध्यान रहे कि  $\text{H}^+$  कभी भी स्वतन्त्र अवस्था में नहीं रहते हैं बल्कि जल के अणु से विलायकीकृत (Solvated) रहकर हाइड्रॉक्सोनियम या हाइड्रोनियम आयन ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) बनाते हैं।



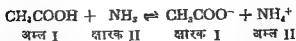
कामिटिक सोडा, कास्टिक पोटाश, ऐल्कल ऐमीन्स आदि क्षारकों के उदाहरण हैं। ये जलीय विलयन में निम्न प्रकार आयनित होते हैं :



जब इस धारणा का अनुप्रयोग अजलीय विलयनों में किया जाता है तो इसमें अनेकों कमियाँ दृष्टिगोचर होती हैं। इसलिए निम्न अन्य धारणाओं का भी विकास किया गया है।

(2) ब्रन्स्टेड लोरी धारणा (Bronsted-Lowry Concept)—ब्रन्स्टेड (Bronsted) और लोरी (Lowry) की धारणा के अनुसार अम्ल प्रोटॉन-दाता और क्षारक प्रोटॉन-ग्राही कहलाते हैं।

ऐसोटिक अम्ल और अमोनिया के उदासीनीकरण की अभिक्रिया पर विचार करो—



उपरोक्त, प्रोटॉन के लिए प्रतियोगी अभिक्रिया में, वह क्षारक जिसमें इलेक्ट्रॉनों की अधिक उपलब्धि होगी, अधिक सफल होगा। अम्ल I व क्षारक I और अम्ल II व क्षारक II संयुग्मी युग्म (conjugate pair) बनाते हैं। नीचे कुछ संयुग्मी अम्ल और संयुग्मी क्षारक वर्णित हैं :

प्रोटॉन + क्षारक		संयुग्मी अम्ल
$\text{H}^+ + \text{HO}^-$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}^+ + \text{HOH}$	$\longrightarrow$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\longrightarrow$	$\text{HCO}_3^-$
$\text{H}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}$

(3) लूइस धारणा (Lewis Concept)—लूइस (Lewis) के सिद्धान्तानुसार यदि पदार्थ इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण कर सकता है, तो लूइस अम्ल कहलाता है और यदि वह इलेक्ट्रॉन-युग्म को दे देता है, तब वह लूइस क्षारक कहलाता है। अतः यह स्पष्ट है कि प्रोटॉन एक मुख्य सामान्य इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही है और  $\text{HO}^-$  एक सामान्य इलेक्ट्रॉन युग्म दाता है।

$\text{BF}_3$  को एक प्ररूपी लूइस अम्ल और  $\text{NH}_3$  को एक प्ररूपी लूइस क्षारक समझा जा सकता है,



या हम इसको ध्रुवीय रूप में इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं :



कुछ लूइस अम्लों और क्षारकों के उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

लूइस अम्ल— $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$  आदि।

लूइस क्षारक— $\text{NH}_3$ , ऐमीन्स, ईथर्स, ऐल्कोहॉल्स, अल आदि।

न्यूक्लिओफिलिक और इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक (Nucleophilic and Electrophilic reagents)

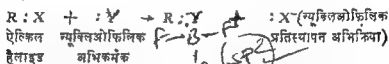
अमोनिया और बोरन ट्राइक्लोराइड की अभिक्रिया पर विचार करो—



इस अभिक्रिया में  $\text{BCl}_3$  का अणु इलेक्ट्रोफिलिक या इलेक्ट्रॉन स्नेही कहा जाता है जिसे हम 'पुरानी पद्धति' में इलेक्ट्रॉन-स्नेही या इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने वाला भी कहते हैं। अमोनिया के अणु में इलेक्ट्रॉन प्रचुर मात्रा में होते हैं और वह अपने इलेक्ट्रॉन

युग्म से, जो बन्ध नहीं बनाते हैं, साक्षात् करने को इच्छुक रहता है। अमोनिया का अणु, जो कि इलेक्ट्रॉन दाता है न्यूक्लियोफिलिक कहा जाता है। इस पद से तात्पर्य है कि ऐसे अणु उन अणुओं से, जिसमें इलेक्ट्रॉनों की कमी रहती है, मयोग करने के लिए तत्पर रहते हैं जिससे कि वे अपने संयोजी कोशों के अष्टक पूर्ण कर सकें। इसी कारण न्यूक्लियोफिलिक पदार्थों को लूइस क्षारक भी कहा जाता है।

धनात्मक आयन जैसे  $H^+$ , इलेक्ट्रोफिलिक होते हैं और ऋणात्मक आयन जैसे  $Cl^-$ ,  $CN^-$  न्यूक्लियोफिलिक होते हैं; अतः न्यूक्लियोफिलिक अभिकर्मक क्षारकीय, इलेक्ट्रॉनों से प्रचुर होते हैं (ग्रीक भाषा में न्यूक्लियोफिलिक का अर्थ है नाभिक-स्नेही)। ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाएँ न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ हैं।



विभिन्न प्रकार की न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रिया-विधियों के लिए 'पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्न' का अध्याय देखो ( $S_N1$  और  $S_N2$  क्रियाविधियाँ)।

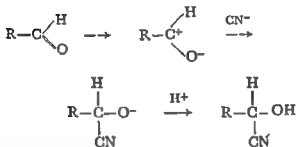
एथिलीन में कार्बन-कार्बन द्विवन्ध इलेक्ट्रॉन के स्रोत का कार्य करता है, अर्थात् यह एक क्षारक की भाँति कार्य करता है। वे यौगिक, जिनसे यह मुख्यतः क्रिया करता है, इलेक्ट्रॉन-न्यून (electron deficient) अर्थात् अम्लीय होते हैं। ये अम्लीय, इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने वाले अभिकर्मक इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक या लूइस अम्ल कहलाते हैं (ग्रीक भाषा में इलेक्ट्रोफिलिक के अर्थ हैं—इलेक्ट्रॉन-स्नेही)।

एल्कीन की हैलोजेन के साथ क्रिया इलेक्ट्रोफिलिक योग या अम्लीय अभिकर्मकों के योग का एक विशिष्ट उदाहरण है।

ऐरोमैटिक यौगिकों की विशिष्ट अभिक्रियाओं में बेन्जीन रिंग इलेक्ट्रॉनों के एक स्रोत अर्थात् एक क्षारक का कार्य करती है। यौगिक, जिससे यह क्रिया करती है, इलेक्ट्रॉन-न्यून अर्थात् इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक या अम्ल, होते हैं। जिस प्रकार एल्कीन की विशिष्ट अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ होती हैं, उसी प्रकार बेन्जीन व्युत्पन्नो की विशिष्ट अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं। (विस्तार के लिए यूनिट 6 में ऐरोमैटिक यौगिकों को देखो)

अब हम दूसरे प्रकार की योगात्मक अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे। ऐलिहाइडो व कीटोनों को न्यूक्लियोफिलिक अभिकर्मकों जैसे ऋणायन उदाहरणार्थ,  $CN^-$ ,  $HSO_3^-$  आदि के साथ विशिष्ट अभिक्रियाएँ, प्रचलित तौर पर न्यूक्लियोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। कार्बोनिल समूह में कार्बन-ऑक्सीजन

द्विवन्ध ( $C=O$ ) है, चूँकि  $\pi$ -इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की ओर अधिक शक्ति से खिंचते हैं ( $C=O$ ), कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु इलेक्ट्रॉन-न्यून होता है तथा ऑक्सीजन इलेक्ट्रॉन प्रचुर होता है  $C^+-O^-$ । इसलिए इस समूह पर इलेक्ट्रॉन-प्रचुर, न्यूक्लियोफिलिक अभिकर्मकों यानी सारकों द्वारा आक्रमण की प्रवृत्ति अधिक होती है। क्रियाविधि निम्न प्रकार दर्शाई जा सकती है :



अतः,  $C=O$  बन्ध से योग की क्रियाविधि,  $C=C$  बन्ध की योगात्मक क्रियाविधि से भिन्न है।  $C=O$  बन्ध की क्रियाविधि के लिए विस्तार में ऐल्केनॉल और ऐल्केनॉल का अध्याय देखो।

कुछ प्रमुख न्यूक्लियोफिल और इलेक्ट्रोफिल के उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

न्यूक्लियोफिल— $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{ROR}$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  आदि।

इलेक्ट्रोफिल— $\text{H}^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{R}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{R}_3\text{C}^+$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$  आदि।

कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार (Types of Organic Reactions)—ये मुख्यतः चार प्रकार की होती हैं—

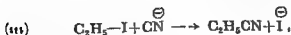
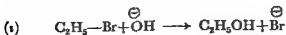
- (1) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Substitution Reactions)
- (2) योगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reactions)
- (3) विलोपन अभिक्रियाएँ (Elimination Reactions)
- (4) पुनर्व्यवस्थापन अभिक्रियाएँ (Rearrangement Reactions)

उनका हम संक्षेप में एक-एक कर वर्णन करेंगे।

(1) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ—ये वे अभिक्रियाएँ हैं जिनमें अणु का एक परमाणु या परमाणुओं का समूह किसी दूसरे परमाणु या परमाणुओं के समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। इनमें एक समूह अणु से हट जाता है और दूसरा उसके स्थान पर आ जाता है। जैसे—

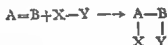


कुछ परिचित उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

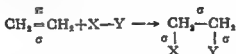


प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ कई प्रकार की होती हैं जैसे न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Nucleophilic substitution reactions), इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Electrophilic substitution reactions), मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Free radical substitution reactions) आदि। न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के विषय में पराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्नो के अध्याय में, इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के विषय में बेन्जीन के अध्याय में तथा मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के विषय में ऐल्केन्स के अध्याय में विस्तार में वर्णन किया गया है।

(2) योगात्मक अभिक्रियाएँ—इन अभिक्रियाओं में किसी भी परमाणु या परमाणुओं के समूह का किसी अणु से योग हो जाता है। यहाँ प्रारम्भिक अणु का कोई भी अंश नहीं निकलता है। ये अभिक्रियाएँ तब ही होती हैं जबकि अणु में किसी स्थान पर असंतृप्तता होती है जैसे ऐल्कीन्स ( $>C=C<$ ), ऐसीटिलीन्स ( $-C\equiv C-$ ), साइनाइड्स ( $-C\equiv N$ ), ऐल्डहाइड्स या कीटोन्स ( $>C=O$ ) में आदि। जैसे

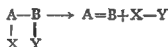


इस प्रकार की अभिक्रियाओं में एक  $\pi$  बन्ध टूटता है और दो नये  $\sigma$  बन्ध बनते हैं। उदाहरणार्थ,

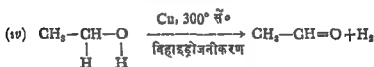
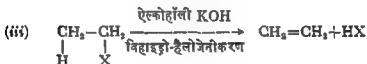
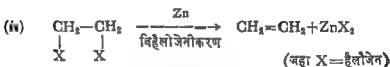
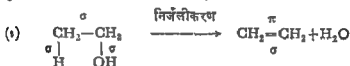


योगात्मक अभिक्रियाएँ भी अनेको प्रकार की होती हैं जैसे इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक क्रियाएँ (Electrophilic addition reactions), न्यूक्लियोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ (Nucleophilic addition reactions), आदि। इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाओं के विषय में ऐल्कीन्स और ऐल्डहाइड्स के अध्याय में तथा न्यूक्लियोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाओं के विषय में ऐल्केनॉल्स और ऐल्केनॉन्स के अध्याय में विस्तार में वर्णन किया गया है।

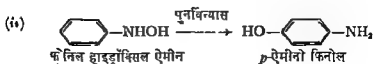
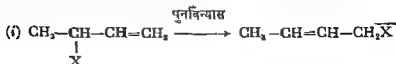
(3) विलोपन अभिक्रियाएँ—ये मूलतः योगात्मक अभिक्रियाओं के विपरीत होती हैं। इसमें अणु से परमाणु या परमाणुओं के समूह का विलोपन हो जाता है और उनका स्थान कोई भी अन्य परमाणु या परमाणुओं का समूह ग्रहण नहीं करता। ऐसा होने पर सर्वत्र ही कोई नया बहुबन्ध (द्विबन्ध या त्रिबन्ध) बनता है। प्रायः विलोपन पास वाले कार्बन परमाणुओं पर सम्बन्धित परमाणुओं या परमाणुओं के समूहों का होता है जिसके फलस्वरूप एक असंतुष्ट योगिक बनता है। जैसे,



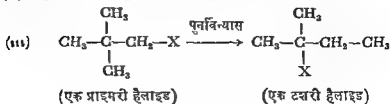
कुछ परिचित उदाहरण नीचे दिए गए हैं :



(4) पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ—इस प्रकार की अभिक्रियाओं में अणु के प्रतिस्पर्धी अपने स्थान की बदला-बदली कर लेते हैं। इस बदला-बदली में या तो (क) अभिलाक्षणिक समूह एक स्थान से दूसरे स्थान पर चला जाता है, जैसे



या, (ख) अणु के कार्बन के मूल ढाँचे का ही पुनर्विन्यास हो जाता है, जैसे



### प्रश्न

1 न्यूक्लियोफिलिक और इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मकों से आप क्या समझते हैं ?  $\text{C}=\text{C}$  और  $\text{C}=\text{O}$  बन्धों की अभिक्रियाओं को समझाने के लिए उपरोक्त धारणाओं के आधार पर तर्क दीजिए ।

2 (अ) निम्नलिखित स्पीशीज में से इलेक्ट्रोफिल तथा न्यूक्लियोफिल का विभेद कीजिए —

- (i)  $\text{NO}_2^+$  (ii)  $\text{OH}^-$  (iii)  $\text{CN}^-$  (iv)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  (v)  $\text{BF}_3$  (vi)  $\text{NH}_3$   
(vii)  $\text{ZnCl}_2$  (viii)  $\text{SO}_2$

(ब) प्रतिस्थापन अभिक्रिया योगात्मक अभिक्रिया से किस प्रकार भिन्न है ? प्रत्येक के दो दो उदाहरण दीजिए ।

3. निम्न पर संक्षेप में टिप्पणी लिखो —

- (i) कार्बोऐनियन (ii) मुक्त मूलक (iii) कार्बोनिम आयन  
(iv) समाश विखंडन (v) विपमाश विखंडन  
(vi) इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक

4 कार्बनिक अभिक्रियाएँ कितने प्रकार की होती हैं ? संक्षेप में उदाहरण देते हुए समझाओ ।

5 अम्लों और क्षारकों की लूइस की धारणा को स्पष्ट करो । निम्न जोड़ों में अम्लों और क्षारकों को पहचानो :—

- (i)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  (ii)  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  (iii)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_3$  (iv)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$   
(v)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$

(राज० पी०एम०टी०, 1973)

6 बताओ कि निम्न अभिकर्मकों में से कौन से न्यूक्लियोफिलिक है, कौन से इलेक्ट्रोफिलिक और कौन से इन दोनों में से कोई भी नहीं —

- (i)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ii)  $\text{NH}_3$  (iii)  $\text{NaCl}$  (iv)  $\text{H}_2\text{O}$  (v)  $\text{CH}_4$  (vi)  $\text{SO}_2$  (vii)  $\text{AlCl}_3$

[उत्तर (i), (ii) व (iii) इलेक्ट्रोफिल हैं । (iv) व (v) न्यूक्लियोफिल हैं । (vi) व (vii) उदासीन हैं ।]

7. (अ) निम्नलिखित को परिभाषित करते हुए समझाइए :

(i) न्यूक्लिओफिल (ii) मुक्त मूलक (iii) विपमाशन ।

(ब) निम्नलिखित को इलेक्ट्रोफिल व न्यूक्लिओफिल में वर्गीकृत कीजिए :

(i)  $\text{BF}_3$  (ii)  $\text{ZnCl}_2$  (iii)  $\text{ROH}$  (iv)  $\text{R}_2\text{NH}$

8 (अ) निम्नलिखित का इलेक्ट्रोफिल-और न्यूक्लिओफिल में वर्गीकरण कीजिए :

(i)  $\text{AlCl}_3$  (ii)  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$  (iii)  $\text{FeCl}_3$  (iv)  $\text{RNH}_2$ .

(ब) निम्नलिखित को परिभाषित करके समझाइए :

(i) नाभिक-स्नेही अभिकर्मक (ii) इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया

(iii) समाश विखडन । (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

9. (अ) निम्नलिखित किन्हीं दो पदों को परिभाषित करते हुए समझाइए :

(i) न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मक (ii) न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन

अभिक्रियाएँ (iii) कार्बोनियम आयन ।

(ब) निम्न को इलेक्ट्रोफिल और न्यूक्लिओफिल में वर्गीकृत कीजिए :

(i)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ii)  $\text{R}_2\text{NH}$  (iii)  $\text{NO}_2^+$  (iv)  $\text{ROH}$  (v)  $\text{NH}_4^+$  (vi)  $\text{CN}^-$ .  
(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

10. (अ) निम्न दो हुई रासायनिक अभिक्रियाओं को समझाइए :

(i) इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972, 1974)

(ii) न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972)

(ब) निम्नलिखित को परिभाषित कर समझाइए :

(i) विपमाशन (ii) इलेक्ट्रोफिल (iii) कार्बोनियम आयन ।

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972 पूरक परीक्षा)

11. (अ) लूइस अम्ल और लूइस क्षारक को परिभाषित करके समझाइए ।

(ब) निम्न को लूइस अम्लो तथा क्षारको में वर्गीकृत कीजिए :

(i)  $\text{SnCl}_4$  (ii)  $\text{CH}_3^-$  (iii)  $\text{AlCl}_3$  (iv)  $\text{NH}_4^+$  (v)  $\text{Cl}^-$   
(vi)  $\text{NO}_2^+$  (vii)  $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$  (viii)  $\text{R}_2\ddot{\text{C}}$

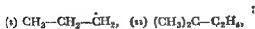
(स) निम्नलिखित को समझाइए :

(i) सयुग्मी अम्ल (ii)  $\pi$  बन्ध

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)



12. (अ) निम्न मुक्त मूलकों को इनके स्थायित्व के आरोहो क्रमानुसार लिखिए :



(ब) निम्नलिखित को समझाइए :

(i) एथेनॉल फिनोल की अपेक्षा कम अम्लीय है ।

(ii) हाइड्राक्सिल ऐमीन हाइड्रोजन की अपेक्षा कम क्षारीय है ।

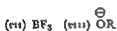
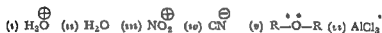
(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

[उत्तर (अ) (iv) < (i) < (v) < (ii) < (iii)  $\equiv$  (vi)]

13. (अ) उचित उदाहरणों सहित निम्न की व्याख्या कीजिए —

(i) मुक्त मूलक (ii) कार्बोऽनियम आयन (iii) न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन ।

(ब) निम्न को इलेक्ट्रोफिल तथा न्यूक्लियोफिल में वर्गीकृत कीजिए :—



(राज० पी०एम०टी०, 1974)

14 (अ) न्यूक्लियोफिल का अर्थ समझाइए । चार न्यूक्लियोफिल के उदाहरण दीजिए जो ऐसेटेटैल्डहाइड से क्रिया करते हों । रासायनिक क्रिया भी लिखिए ।

(ब) इलेक्ट्रोफिल की व्याख्या कीजिए ।  $\text{HCl}$  प्रोपिलीन से क्रिया करके 2-क्लोरोप्रोपेन नहीं बनाता और आइसो प्रोपिल क्लोराइड बनाता है । इस अभिक्रिया की क्रिया-विधि समझाइए ।

(स) क्या होता है जबकि  $\text{HBr}$  प्रोपिलीन से परावसाइड की अनुपस्थिति में अभिक्रिया करता है ?

(राज० पी०एम०टी०, 1976)

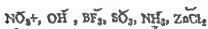
15. (अ) निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :—

(i) नाभिक-स्नेही प्रतिस्थापन

(ii) इलेक्ट्रॉन-स्नेही (इलेक्ट्रोफिलिक) योगात्मक अभिक्रिया ।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(ब) निम्नलिखित को नाभिक-स्नेही एवं इलेक्ट्रॉन-स्नेही में वर्गीकृत कीजिए :—



(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

## समावयवता

(Isomerism)

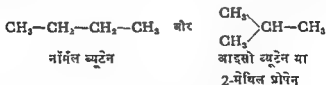
कार्बनिक रसायन में अनेक यौगिक भिन्न-भिन्न भौतिक तथा रासायनिक गुण रखते हुए भी एक ही आणविक सूत्र से निरूपित किए जा सकते हैं। कार्बनिक यौगिकों का वह गुण जिसके द्वारा, भिन्न भिन्न भौतिक तथा रासायनिक गुण रखने वाले यौगिकों को एक ही आणविक सूत्र द्वारा दर्शाया जाता है, समावयवता कहलाता है। ये विभिन्न यौगिक एक-दूसरे के समावयवी (isomers) कहलाते हैं।

चूँकि समावयवी यौगिक परमाणुओं की समान संख्या से सघटित होते हैं, अतः यह स्पष्ट है कि इनके गुणों की भिन्नता, इनमें अन्तर्जाणविक परमाणुओं की सापेक्षिक व्यवस्था की भिन्नता के कारण ही होनी चाहिए अर्थात् इनकी संरचनाओं में अन्तर होना चाहिए। समावयवता दो प्रकार की होती है—

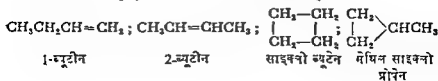
(i) संरचना (Structural) समावयवता।

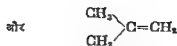
(ii) त्रिविम समावयवता (Stereoisomerism)।

(i) संरचनात्मक समावयवता—इस प्रकार की समावयवता में समावयवियों का आणविक सूत्र तो एक ही होता है परन्तु उनके संरचना सूत्र भिन्न-भिन्न होते हैं। उदाहरणार्थ,  $C_4H_{10}$  को दो भिन्न संरचनात्मक सूत्रों से निरूपित किया जा सकता है—



इसी प्रकार  $C_4H_8$  के भिन्न-भिन्न समावयवी निम्न हैं





आइसो ब्यूटिलीन (2-मेथिल प्रोपीन)

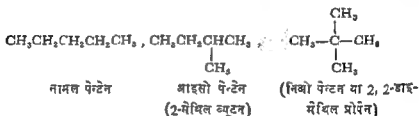
संरचनात्मक समावयवता मुख्यतः चार भागों में बाटी जा सकती है —

(क) शृंखला समावयवता (Chain isomerism), (ख) स्थिति समावयवता (Position isomerism), (ग) क्रियात्मक समावयवता (Functional isomerism) और (घ) मध्यमावयवता (Metamerism)।

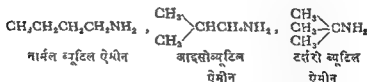
हम यहाँ नक्षेप में इन चारों प्रकार की समावयवता का वर्णन करेंगे।

(क) शृंखला समावयवता—कार्बन शृंखला की संरचना में अन्तर के कारण शृंखला समावयवता उत्पन्न होती है। नॉर्मल ब्यूटेन और आइसो ब्यूटेन शृंखला समावयवता का एक सरल उदाहरण है। कुछ अन्य उदाहरण नीचे दिए गए हैं —

उदाहरण 1  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  के तीन शृंखला समावयवी होते हैं



उदाहरण 2  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

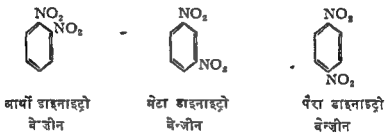


(ख) स्थिति समावयवता—समान कार्बन शृंखला में प्रतिस्थापियों की भिन्न-भिन्न स्थितियों के कारण स्थिति समावयवता उत्पन्न होती है।

उदाहरण 1.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$  (1-क्लोरो प्रोपेन) तथा  $\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  (2-क्लोरो प्रोपेन) समावयवी हैं।

उदाहरण 2  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  (1-ब्यूटीन) और  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  (2 ब्यूटीन) एक-दूसरे के समावयवी हैं ।

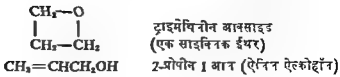
उदाहरण 3 डाइनाइट्रोबेन्जीन,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  के तिन तीन समावयवी होते हैं —



(ग) क्रियात्मक समावयवता—यह समावयवता यौगिकों में भिन्न भिन्न क्रियात्मक समूह पाये जाने के कारण उत्पन्न होती है ।

उदाहरण 1.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$   $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  एथेनॉल (एथिल ऐल्कोहॉल) और  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$  मेथॉक्सी मेथेन (डाइमेथिल ईथर) समावयवी हैं ।

उदाहरण 2  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$   $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$  (ऐसीटान या प्रोपेनॉन)  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CHO}$  प्रोपेनल  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$  मेथॉक्सी एथीन (मेथिल वाइनिल ईथर)



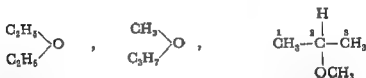
आदि, एक दूसरे के समावयवी हैं ।

उदाहरण 3  $C_3H_4O_2$  के निम्न क्रियात्मक समावयवी हैं —

$CH_3CH_2COOH$	$CH_3COOCH_3$	$HCOOC_2H_5$
प्रोपेनॉइक अम्ल	मेथिल एथेनोएट	एथिल मेथेनोएट
(प्रोपिओनिक अम्ल)	(मेथिल ऐसीटेट)	(एथिल फॉर्मेट)

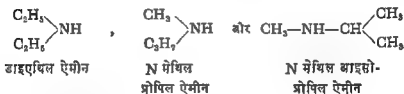
(घ) मध्यावयवता—किसी बहु मयोजक परमाणु में 'भिन्न-भिन्न मूलकों' के संलग्न होने के कारण मध्यावयवता उत्पन्न होती है। समावयवी एक ही सजातीय श्रेणी के सदस्य होते हैं। ऐमो-स, ईथम, कीटो-स आदि में यह पाई जाती है।

उदाहरण 1.  $C_4H_{10}O$  के तीन मध्यावयवी होते हैं —



ऐथाक्सी एथेन      1-मथाक्सी प्रोपेन      2 मेथॉक्सी प्रोपेन  
(डाइएथिल ईथर)    (मेथिल नार्मल प्रोपिल ईथर)    (मेथिल आइसोप्रोपिल ईथर)

उदाहरण 2  $C_4H_{10}NH$  के निम्न मध्यावयवी होते हैं —



त्रिविम समावयवता (Stereoisomerism) :—

परमाणुओं अथवा मूलकों की पृथक्-पृथक् स्थानिक (अर्थात् आकाशीय) व्यवस्था के कारण त्रिविम समावयवता उत्पन्न होती है। जब एक C परमाणु चार, एक-संयोजी परमाणुओं अथवा मूलकों से संयुक्त होता है, तो इसकी चारों संयोजकताओं, सममितत समस्तुष्पलक के कोनों की ओर दिष्ट रहती हैं। इस प्रकार की संरचना परमाणुओं अथवा मूलकों की आकाशीय-व्यवस्था (spatial disposition) प्रकट करती है। त्रिविम समावयवता दो प्रकार की होती है

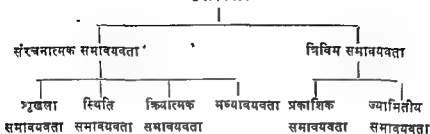
(1) प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)

(2) ज्यामितीय समावयवता (Geometrical Isomerism)

उपरोक्त दोनों प्रकार की सम व्यवस्थाएँ इस पुस्तक की सीमा के पर हैं।

### पुनरावर्तन (Recapitulation)

#### समावयवता



#### प्रश्न

1. निम्नलिखित यौगिकों के सभी संरचनात्मक सूत्र व नाम बताइए तथा प्रत्येक का संरचनात्मक सूत्र भी लिखिए—

(i)  $C_4H_{10}$  (ii)  $C_4H_{10}O$ , (iii)  $C_2H_6O$ , (iv)  $C_6H_5NO_2$

2. समावयवता क्या अर्थ है ? उदाहरण सहित अपने उत्तर में प्रकाश डालते हुए स्पष्ट करो। (राज० पी०एम०टी०, 1973, 1978)

3. निम्न पर भक्षेय में टिप्पणी लिखो—

(i) स्थिति समावयवता (ii) मध्यावयवता (iii) शृङ्खला समावयवता

(iv) क्रियात्मक समावयवता (v) सजातीय श्रेणी

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972 पूरक परीक्षा)

4. निम्न में रिक्त स्थानों की पूर्ति करो—

(i) हाइड्रोकार्बन जिसका अणुसूत्र  $C_4H_{10}$  है, के.....समावयवी है।

(ii) एक हाइड्रोकार्बन जिसका अणुसूत्र  $C_5H_{12}$  है, के.....समावयवी हैं।

(iii)  $C_3H_8O$  अणुसूत्र के.....समावयवी हैं।

[उत्तर (i) 2, (ii) 3, (iii) 3]

5.  $C_4H_8$  के कितने संभव समावयवी हो सकते हैं ? प्रत्येक के संरचना सूत्र लिखो।

[उत्तर  $\square$ ,  $\triangle$   $CH_3$ , 1-ब्यूटीन, 2-ब्यूटीन, आइसो ब्यूटिलीन]

6. निम्न अणुसूत्रों के कितने संभाव्य समावयवी होंगे ? प्रत्येक

संरचना सूत्र दो—

(i)  $C_2H_5Br$ , (ii)  $C_2H_5Cl$ , (iii)  $C_4H_9Br$

[उत्तर (i) एक, (ii) दो, (iii) 3]

2-डाइमेथिल  
प्रोपेन

9.5

$(CH_3)_2CHCH_2Br$ ,  $(CH_3)_2CBr$

7 किन्हीं दो क्रियात्मक समावयवियों, किन्हीं दो समजातों, किन्हीं दो समावयवियों, किन्हीं दो शुद्धता समावयवियों के संरचनात्मक सूत्र और लिखिए।

(3) 2

(यू०पी० इंटर, 1

8 (अ) एक कार्बनिक यौगिक का आणविक सूत्र  $C_3H_6O_2$  है। इस संभावित समावयवियों के नाम आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति अनुसार लिखिए। ये समावयवी किस प्रकार की समाव्य प्रदर्शित करते हैं? (राज० पी०एम०टी०, 1

(ब) उन समावयवी ऐल्केनो के संरचना सूत्र लिखिए जिनके अणु (i)  $C_4H_{10}$  और (ii)  $C_6H_{12}$  हैं। इनके आई०यू०पी०ए० पद्धति के अनुसार नाम लिखो।

9 उपयुक्त उदाहरण देते हुए निम्न पदों की व्याख्या कीजिए —

(i) मध्यावयवता (ii) शुद्धता समावयवता, (iii) क्रियात्मक समावयवता। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1



# ऐल्केन्स (पैराफिन्स या संतृप्त हाइड्रोकार्बन्स)

(Alkanes—Paraffins or Saturated Hydrocarbons)

हाइड्रोजन और कार्बन युक्त पदार्थों को हाइड्रोकार्बन कहते हैं। इन्हें दो वर्गों में विभाजित करते हैं (i) संतृप्त हाइड्रोकार्बन (ii) असंतृप्त हाइड्रोकार्बन। पैराफिन हाइड्रोकार्बन्स या पैराफिन्स संतृप्त हाइड्रोकार्बन्स कहे जाते हैं। पैराफिन्स को ऐल्केन्स के नाम से भी पुकारते हैं। इनका पैराफिन यह इनकी रासायनिक सक्रियता सूचित करता है (लैटिन शब्दानुसार—Parum अल्प, —Affinis बन्धुता अर्थात् Little Affinity, अल्प बन्धुता या अल्प क्रियाशीलता)।

पैराफिन हाइड्रोकार्बन्स या ऐल्केन्स, सरलतम संतृप्त हाइड्रोकार्बन्स हैं। इन का सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n+2}$  है जहाँ  $n$  अणु में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या है।

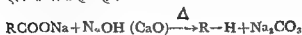
नामकरण और समावयवता—नामकरण के विस्तृत विवरण के लिए देखो अध्याय 3। ऐल्केन्स शृंखला एवं स्थिति समावयवता प्रदर्शित करते हैं। प्रथम पाँच ऐल्केनो के दृढ़ नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम व वयवनाक सारणी 6.1 में दिए गए हैं।

सारणी 6.1. कुछ ऐल्केनो के आई०यू०पी०ए०सी० नाम व वयवनाक

आणविक सूत्र	संरचना	दृढ़ नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम	वयवनाक 0° से
$CH_4$	$CH_4$	मेथेन	मेथेन	-161.5
$C_2H_6$	$CH_3-CH_3$	एथेन	एथेन	-88.6
$C_3H_8$	$CH_3CH_2CH_3$	प्रोपेन	प्रोपेन	-42.1
$C_4H_{10}$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	नॉर्मल ब्यूटेन	ब्यूटेन	-0.5
	$CH_3-CH-CH_3$	आइसो-ब्यूटेन	2-मेथिल प्रोपेन	-11.7
$C_5H_{12}$	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	नॉर्मल पेंटेन	पेंटेन	36.1
	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	आइसो पेंटेन	2-मेथिल ब्यूटेन	27.9
	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$	नियो पेंटेन	2,2-डाइमेथिल प्रोपेन	9.5

ऐल्केन्स के बनाने की सामान्य विधि—ये निम्न सामान्य विधियों द्वारा बनाए जाते हैं —

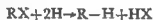
✓ 1 मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों से विकार्बोक्सिलीकरण (Decarboxylation)—जब मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम या पोटेशियम लवणों को सोडा लाइम (शुष्क किया हुआ NaOH और बुझा हुआ शुष्क चूना) के साथ गर्म करते हैं तो ऐल्केन्स प्राप्त होते हैं ।



इस अभिक्रिया में मूल यौगिक से एक कार्बन परमाणु कम हो जाता है । अतः इस अभिक्रिया का प्रयोग सजातीय श्रेणी में अवरोहण (descending) में किया जाता है ।

✓ 2 ऐल्किल हैलाइड से—

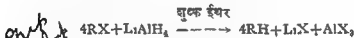
(क) अपचयन द्वारा



अपचयन यशद ताम्र युग्म (Zn—Cu couple) या ऐलुमिनियम-पारावर्तन से, जल या ऐल्कोहॉल की उपस्थिति में कराया जाता है । Ni, Pt या Pd की उपस्थिति में हाइड्रोजन सीधे ही ऐल्किल हैलाइड्स का अपचयन कर देती है । सात फॉस्फोरम और HI भी अपचायक के रूप में काम में लाये जाते हैं ।

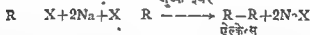
ऐल्किल हैलाइड्स का अपचयन  $\text{LiAlH}_4$  से भी किया जा सकता है । प्राप्त ऐल्केन्स की प्राप्ति (yield) 70—95% होती है ।

शुष्क ईथर



(ख) वुर्ट्स अभिक्रिया (Wurtz Reaction) द्वारा—जब ऐल्किल हैलाइड्स शुष्क ईथर की उपस्थिति में सोडियम से क्रिया करते हैं तो ऐल्केन्स बनते हैं ।

शुष्क ईथर

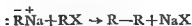
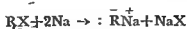


वुर्ट्स क्रिया की क्रियाविधि (Mechanism)—इस क्रिया की क्रियाविधि काफी जटिल है और अभी तक पूर्ण रूप में नहीं समझी जा सकी है । दो संभव क्रियाविधियों का वर्णन नीचे किया गया है —

(i) आयनिक क्रियाविधि—इस क्रियाविधि में पहले कार्बो-सोडियम (Organo sodium) यौगिक बनता है जो ऐल्किल हैलाइड के द्वितीय अणु में क्रिया कर ऐल्केन्स बनाता है ।

$\Delta$  चिह्न का प्रयोग गर्मी देने के लिए किया जाता है ।

ऐल्केन्स (पैराफिन्स या मंतृप्त हाइड्रोकार्बन्स)



(ii) मुक्त मूलक क्रियाविधि—इस क्रियाविधि में ऐल्किल हैलाइड का एक अणु एक सोडियम अणु से क्रिया कर सोडियम हैलाइड व ऐल्किल मुक्त मूलक बनाता है। अब ये मुक्त मूलक आपस में मयोग कर ऐल्केन्स के अणु बनाते हैं।

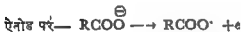


मुक्त मूलक

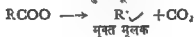


इस विधि से मेथेन नहीं बनाया जा सकता।

✓3. वसीय अम्लों के ऐल्कली लवणों के जलीय विलयन के बिद्युत् विरलेषण द्वारा (कोल्बे संश्लेषण)—अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है।



मुक्त मूलक

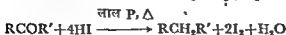
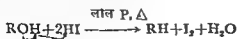


मुक्त मूलक



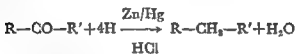
इस विधि से मेथेन नहीं बनाई जा सकती।

4. ऐल्कोहॉल्स, ऐलिडहाइड्स, कीटोन्स और अम्लों के, सल फॉस्फोरस और हाइड्रोआयोडिक अम्ल से अपचयन द्वारा—



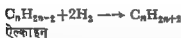
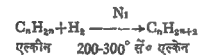
नोट—अम्लों के साथ अपचयन कराते समय प्रायः अधिक ताप और दाब की आवश्यकता होती है।

5. क्रीटोन्स के क्लेमेंसेन (Clemensen) अपचयन द्वारा—जब क्रीटोन्स का जिक्र अमलगम और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अपचयन कराया जाता है तब ऐल्केन्स बनते हैं।

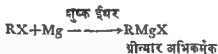


इस विधि से मेथेन व एथेन नहीं तैयार किए जा सकते।

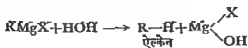
6. ऐल्काइन्स और ऐल्कीन्स के अपचयन से—निकल, प्लैटिनम और पैलेडियम आदि उत्प्रेरकों की उपस्थिति में ऐल्काइन्स और ऐल्कीन्स का हाइड्रोजन द्वारा अपचयन हो जाता है और ऐल्केन्स बनते हैं। निकल के साथ जब अपचयन (200-300 से० ताप पर) कराया जाता है तो उस अभिक्रिया को साबाल्दे सेण्टेरेन्स अभिक्रिया के नाम से पुकारते हैं।



7. ग्रीन्यार अभिकर्मक (Grignard's Reagent) द्वारा—ऐल्किल हैलाइड्स जब शुष्क ईथर की उपस्थिति में मैग्नीशियम से क्रिया करते हैं तो ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड्स, जिन्हें ग्रीन्यार अभिकर्मक कहते हैं, बनते हैं।



इस प्रकार प्राप्त ग्रीन्यार अभिकर्मक सक्रिय हाइड्रोजन से (जैसे  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RNH}_2$  आदि) क्रिया कर ऐल्केन बनाता है।



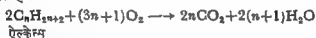
सामान्य गुण . भौतिक—प्रथम चार ऐल्केन्स ( $\text{C}_1$  से  $\text{C}_4$ ) सामान्य ताप पर रगहीन, गंधहीन गैस हैं,  $\text{C}_5$  से  $\text{C}_{17}$  तक रगहीन द्रव हैं जब कि  $\text{C}_{18}$  और उसके आगे वे ठोस होते हैं। नॉर्मल ऐल्केन्स में जैसे-जैसे कार्बन श्रृंखला बढ़ती है, उसके क्वथनांक भी लगातार बढ़ते जाते हैं। यह बात इनके द्रवणांक के लिए सही

नहीं है। किसी सम (even) कार्बन परमाणुओं की संख्या वाले ऐल्केन का द्रवणांक अपने अगले समजात (homologue) जिसमें कार्बन परमाणुओं की संख्या विषम (odd) होती है, की अपेक्षा अधिक होता है। जिन ऐल्केन्स में अधिक शाखित शृंखलाएँ (branched chains) होती हैं उनकी वाष्पशीलता अधिक होती है, अतः उनके द्रवणांक कम होते हैं। ऐल्केन्स के घनत्व जल से कम होते हैं।

ऐल्केन्स अध्रुवीय होने के कारण ध्रुवीय विलायकों जैसे जल में अविलेय होते हैं।

रासायनिक—(1) स्थायित्व (Stability)—ये अधिकांश अभिकर्मकों के प्रति अक्रिय हैं अतः इन्हें इसीलिए पैराफिन्स भी कहा जाता है।

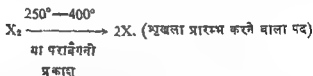
(2) दहन (Combustion)—ऐल्केन्स वायु तथा ऑक्सीजन के साथ ज्योतिहीन ज्वाला (non-luminous flame) से जलकर कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल बनाते हैं।



(3) हैलोजेनीकरण (Halogenation)—सूर्य के हल्के प्रकाश में ये अभिक्रिया कर हैलोजेन यौगुपन (halogen derivatives) बनाते हैं। इन क्रियाओं में C—H बन्ध टूटता है और C—X (जहाँ X=हैलोजेन) बन्ध बनता है।

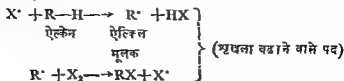
ऐल्केन्स के हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि (मुक्त मूलक क्रियाविधि) .

(i) जैसे ही हैलोजेन का अणु परावर्गनी प्रकाश क्वाण्टम को ग्रहण करता है, उससे इतनी ऊर्जा मिलती है कि वह अणुओं को परमाणुओं में अपघटित कर देता है।



जहाँ  $X_2$ ,  $Cl_2$  या  $Br_2$  को प्रदर्शित करता है।

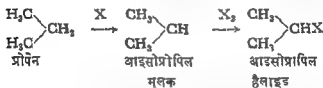
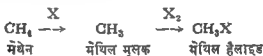
(ii) उपरोक्त प्राप्त हैलोजेन परमाणु ऐल्केन अणु में से एक हाइड्रोजन परमाणु को विस्थापित कर एक ऐल्किल मुक्त मूलक एवं एक हाइड्रोजन हैलाइड का अणु बनाता है।



(iii) अन्त में शृंखला समाप्त करने वाले पद चलते हैं जिनमें क्रियाकारी कणों का उत्पादन होने के स्थान पर विनाश होता है। शृंखला समाप्ति निम्न किसी भी पदों द्वारा हो सकती है :—

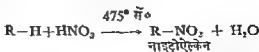


कुछ ऐल्केनो के हैलोजेनीकरण को निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है

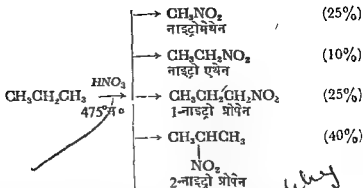


आयोडीन के लपेक्षाकृत अधिक अभ्रिय होने के कारण मीथा आयोडीनीकरण सम्भव नहीं है। फ्लूओरीनीकरण (fluorination) की क्रिया विस्फोटन के कारण सीधे प्रकार से सम्भव नहीं है। परन्तु विशेष तकनीकी विधियों द्वारा ये क्रियाएँ सफल बनाई जा सकती हैं।

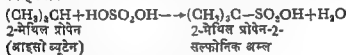
(4) नाइट्रेशन (Nitration)—उच्च ताप (475° से०) पर ये नाइट्रिक अम्ल की वाष्प से अभिक्रिया कर नाइट्रोऐल्केन्स बनाते हैं।



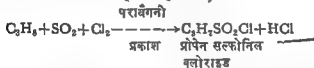
यह अभिक्रिया भी मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है। इस प्रकार प्रोपेन के नाइट्रिकरण से सभी सम्भव नाइट्रोऐल्केन्स बनते हैं। जैसे—



(5) सल्फोनीकरण (Sulphonation) — निम्न अशाखित शृंखला वाले ऐल्केन्स सघूम (fuming) सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिक्रिया नहीं करते। परन्तु उच्च ऐल्केन्स और निम्न शाखित ऐल्केन्स इससे क्रिया कर ऐल्केन सल्फोनिक अम्ल बनाते हैं। उदाहरणार्थ—

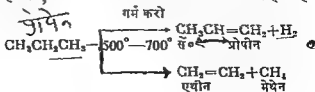


(6) क्लोरो सल्फोनेशन (Chloro sulphonation) — ऐल्केन्स सल्फर डाइऑक्साइड और क्लोरिन से साधारण ताप और पराबैंगनी प्रकाश में अभिक्रिया कर ऐल्केन्स सल्फोनिल क्लोराइड्स देते हैं। जैसे,



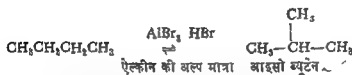
इस अभिक्रिया को रीड अभिक्रिया (Reed reaction) कहते हैं। प्रायः यौगिक व्यापार में अपमाजंको (detergents) के बनाने में काम आते हैं।

(7) ताप अपघटन (Pyrolysis) — आक्सीजन की अनुपस्थिति में  $500^\circ - 700^\circ$  से ताप तक गर्म करने पर ऐल्केन्स के अणु छोटे-छोटे अणुओं वाले हाइड्रोकार्बंस (संतृप्त एवं असंतृप्त दोनों ही) में अपघटित हो जाते हैं। इस घटना को ताप अपघटन कहा जाता है, ग्रीक भाषा में *pyr* का अर्थ है अग्नि, *lysis* माने खोना। उदाहरणार्थ, प्रोपेन का ताप अपघटन निम्न दो प्रकार से होता है

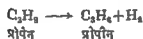
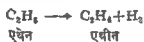


यह अभिक्रिया भी मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है।

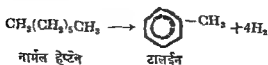
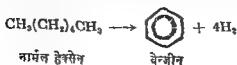
(8) समावयवीकरण (Isomerisation)—इस क्रिया में नॉर्मल ऐल्केन्स को शाखित शृंखला वाले समावयवी ऐल्केन्स में बदला जा सकता है। उदाहरणार्थ, नॉर्मल ब्यूटेन ऐलुमिनियम ब्रोमाइड, हाइड्रोब्रोमिक अम्ल और अल्प मात्रा में ऐल्कीन की उपस्थिति में आइसोब्यूटेन में बदल जाती है। अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है और 25° से. पर साम्य मिश्रण में 76% आइसो ब्यूटेन होती है।



(9) विहाइड्रोजनीकरण (Dehydrogenation)—ऐल्केन्स को जब क्रोमियम मोलिब्डेनम, वेनेडियम, टाहटेनियम या सीरियम ऑक्साइड, जो ऐलुमिना या मैग्नीशिया के साथ लिए गए हों, की उपस्थिति में 500° से 750° से. ताप पर गर्म किया जाता है तो वे अनुरूपी ऐल्कीन्स में बदल जाते हैं तथा हाइड्रोजन निकल जाती है। उदाहरणार्थ,



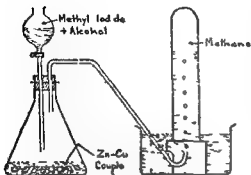
जब कोई अशाखित ऐल्केन, जिनमें छः या अधिक कार्बन परमाणु हों को उत्प्रेरकों की उपस्थिति में 500° से. ताप व उच्च दाब पर गर्म किया जाता है तो उनका विहाइड्रोजनीकरण होकर चक्रीकरण हो जाता है। इस विधि को हाइड्रोसंभवन (Hydroforming) या उत्प्रेरकी पुन. संस्कार (Catalytic reforming) या ऐरोमैटीकरण (Aromatisation) कहते हैं।







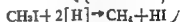
इस प्रकार प्राप्त मेथेन में हाइड्रोजन एवं एथिलीन (एक असंतृप्त हाइड्रो-कार्बन) की अशुद्धियाँ होती हैं।



चित्र 62. मेथिल आयोडाइड के अपचयन से मेथेन बनाना।

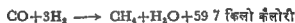
## (2) मेथिल आयोडाइड के अपचयन (Reduction)

से—जब यशद-ताम्र युग्म (Zn-Cu couple) या ऐलुमिनियम पारद युग्म से, जल या ऐल्कोहॉल की उपस्थिति में, प्राप्त नवजात हाइड्रोजन द्वारा मेथिल आयोडाइड का अपचयन कराते हैं तो विशुद्ध मेथेन बनती है (देखो चित्र 62)।



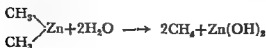
(3) साबात्ये और सेण्डेरेन्स की उत्प्रेरित अपचयन विधि (Sabatier and Senderens' Catalytic Reduction Method)—यह विधि गैस के व्यापारिक निर्माण में प्रयुक्त होती है।

निकल के महीन चूण पर  $200-300^\circ \text{C}$  पर जब  $\text{CO}$  या  $\text{CO}_2$  तथा  $\text{H}_2$  का मिश्रण प्रवाहित करते हैं तो ये उत्प्रेरित अपचयन से  $\text{CH}_4$  में परिवर्तित हो जाती है।

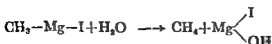


(4) फ्रैंकलैंड और ग्रिग्यार अभिकर्मकों (Frankland and Grignard Reagents) पर जल की क्रिया से—मेथेन निम्न पर जल की क्रिया से प्राप्त की जाती है—

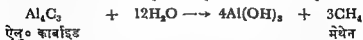
(अ) डाइमेथिल जिंक (फ्रैंकलैंड अभिकर्मक) पर—



(ब) मेथिल मैग्नीशियम आयोडाइड (ग्रिग्यार अभिकर्मक) पर

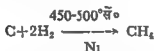


(5) ऐलुमिनियम कार्बाइड पर जल की क्रिया से—ऐलुमिनियम कार्बाइड साधारण ताप पर जल से अपघटित हो जाता है और मेथेन बनाता है।



कुछ समय के बाद ऐलुमिनियस हाइड्रॉक्साइड का अवक्षेप  $Al_2C_3$  पर जमने लगता है। फलतः, अभिक्रिया गति धीमी होने लगती है। जल के स्थान पर तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को काम में लें, तो इस परेशानी का अनुभव नहीं होगा।

(6) कार्बन व हाइड्रोजन के परस्पर संयोग से—निकल के महीन बूँदों की उत्प्रेरक के रूप में उपस्थिति में  $450^{\circ}-500^{\circ}$  से. पर कार्बन व हाइड्रोजन के परस्पर संयोग से भी मेथेन संश्लिष्ट हो सकती है। प्राप्ति 50% होती है।



(7) व्यापारिक विधि—अधिक मात्रा में मैथेन प्राकृतिक गैस, तेल के कुओ एव पेट्रोलियम के भजन द्वारा प्राप्त की जाती है। जब बाहिमतल अवपक (sewage sludge) का बैक्टीरिया द्वारा किण्वन होता है तब भी अनेक गैसों का मिश्रण बनता है जिनमें 70 प्रतिशत मैथेन होती है। बाहिमतल अवपक में उपस्थित सेलुलोज का किण्वन निम्न प्रकार होता है :—

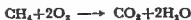


**ગુણ (Properties) : ભૌતિક (Physical)—**

मेथेन रगहीन, गघहीन अविषाक्त (Non-poisonous) सैस है। जल मे लगभग अविलेय है, किन्तु ऐल्कोहॉल मे कुछ विलेय है।

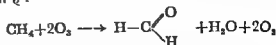
रासायनिक—(1) स्थायित्व (Stability)—यह एक स्थायी और अक्रिय यौगिक है। यह अम्ल, क्षार एवं पोटेशियम परमैंगनेट, नाइट्रिक अम्ल व क्रोमिक अम्ल जैसे प्रबल उपचायकों से क्रिया नहीं करती है।

(2) **उपचयन (Oxidation)**—(क) यह वायु अथवा ऑक्सीजन में ज्योतिहीन ज्वाला (Non-luminous flame) से जल कर कार्बन डाइऑक्साइड व जल बनाती है।



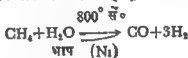
जब इसे हवा या ऑक्सीजन से मिलाकर जलाते हैं तो यह तेजी से विस्फोट करती है।

(ख) मेथेन ओजोनित ऑक्सीजन (Ozonised oxygen) से भी ऑक्सीकृत हो जाती है और फॉर्मैलिडहाइड बनाती है। इस अभिक्रिया द्वारा मेथेन सूक्ष्म मात्रा में भी पहचानी जा सकती है।

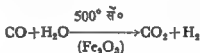


फॉर्मैलिडहाइड

(3) उत्प्रेरक की उपस्थिति में उच्च ताप पर भाप की क्रिया—जब भाप और मेथेन का मिश्रण निकल उत्प्रेरक पर लगभग  $800^\circ$  सें० पर प्रवाहित किया जाता है, तो कार्बन मोनोऑक्साइड व हाइड्रोजन बनती है।



उत्पन्न हुई कार्बन मोनोऑक्साइड पुन फेरिक ऑक्साइड ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) की उपस्थिति में भाप से लगभग  $500^\circ$  सें० पर क्रिया करती है और  $\text{CO}_2$  व  $\text{H}_2$  बनाती है।



उद्योग में हाइड्रोजनीकरण के लिए हाइड्रोजन का प्रायः इसी विधि द्वारा निर्माण करते हैं।

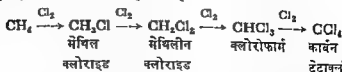
(4) मेथेन की प्रतिस्थापन क्रियाएँ (Substitution Reactions)—

(i) क्लोरीनीकरण (Chlorination)—अधेरे में क्लोरीन गैस मेथेन के साथ अभिक्रिया नहीं करती है। सूर्य के तेज प्रकाश में क्लोरीन मेथेन से क्रिया कर कार्बन व हाइड्रोक्लोरिक अम्ल बनाती है।



तेज

सूर्य के हल्के प्रकाश (Diffused sunlight) में क्रिया धीमी होती है और कई पदों में होती है—मेथेन के चार हाइड्रोजन के परमाणु क्लोरीन के परमाणुओं से एक एक करके प्रतिस्थापित हो जाते हैं।



मेथिल

मेथिलोन

क्लोरोफॉर्म

कार्बन

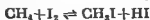
क्लोराइड

क्लोराइड

टेट्राक्लोराइड

(ii) धोमीनीकरण (Bromination)—ब्रोमीन के साथ मेथेन आसानी से क्रिया नहीं करती है। क्रिया के लिए झाँवा के ऊपर टिका हुआ फेरिक ब्रोमाइड उत्प्रेरक आवश्यक होता है। इस क्रिया में भी क्लोरो व्युत्पन्न (Chloro derivatives) की भाँति ब्रोमो व्युत्पन्न का मिश्रण प्राप्त होता है।

(iii) आयोडीनीकरण और फ्लुओरीनीकरण (Iodination and Fluorination)—आयोडीन के साथ मेथेन की क्रिया एक उत्क्रमणीय क्रिया होती है।



लेकिन ऑक्सीकारक पदार्थ जैसे  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  आदि पदार्थों की उपस्थिति में बना हुआ HI, इन पदार्थों से  $\text{I}_2$  में ऑक्सीकृत हो जाता है और इस प्रकार क्रिया दाईं ओर ही चलती है। सीधा आयोडीनीकरण सम्भव नहीं होता है।



सीधी फ्लुओरीनीकरण की क्रिया बिस्फोटक होने के कारण प्रायः सम्भव नहीं होती है। हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि के लिए पृष्ठ 88 देखें।

(5) ताप अपघटन (Pyrolysis)—ऑक्सीजन की अनुपस्थिति में  $1000^\circ$  से० तक गर्म किए जाने पर यह C व H में अपघटित हो जाती है।

1000° से०



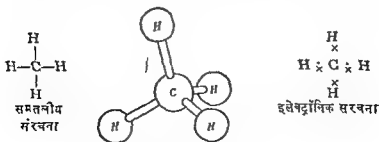
घात्विक ऑक्साइड जैसे क्रोमियम ऑक्साइड, वेनेडियम ऑक्साइड आदि उत्प्रेरक की उपस्थिति में ताप अपघटन  $400^\circ$ – $600^\circ$  से० ताप पर ही कराया जा सकता है। इस ताप पर क्रिया तीव्र गति से होती है।

(6) वाष्प अवस्था में नाइट्रेशन (Vapour phase nitration)—जब मेथेन व नाइट्रिक अम्ल के मिश्रण की एक वायुमण्डल दाब और  $475^\circ$  से० पर एक तग नलिका में प्रवाहित करते हैं तो नाइट्रोमेथेन प्राप्त होता है।

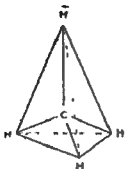


नाइट्रोपैराफिन्स अपनी अज्वलनशीलता के कारण, प्लास्टिक और रबड़ के विलायक के रूप में बहुतायत से प्रयोग किए जाते हैं —

मेथेन का संरचना सूत्र (Structural Formulae)—मेथेन को निम्न में से किसी भी एक संरचना सूत्र द्वारा निरूपित किया जा सकता है :—



चित्र 6.3. बॉल व स्टिक मॉडल

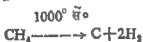


चित्र 6.4. चतुष्फलकीय मॉडल

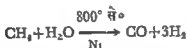
उपयोग — इसके निम्नांकित उपयोग हैं .—

(1) यह 'कार्बन ब्लैक' बनाने में काम आती है जो कि छापने की स्पाही, पेन्ट्स एवं रबड़ टायरों के निर्माण में काम आती है।

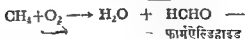
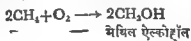
कार्बन ब्लैक भेथेन के  $1000^{\circ}$  से० पर तापीय अपघटन से प्राप्त होता है। कार्बन की अत्यन्त महीन चूर्णित अवस्था को कार्बन ब्लैक कहते हैं।



(2)  $\text{N}_2$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में  $800^{\circ}$  से० पर जलवाष्प की क्रिया से हाइड्रोजन के निर्माण में काम आती है।



(3) मेथिल ऐल्कोहॉल तथा फॉर्मऐलिडहाइड के निर्माण में (नियन्त्रित दशा में आंशिक उपचयन से) यह काम में आती है।



(4) यह मेथिल क्लोराइड तथा मेथिलोन क्लोराइड बनाने में काम आती है जो प्रशीतन (refrigeration) के काम आती हैं।

एथेन (Ethane),  $\text{C}_2\text{H}_6$

प्राप्ति स्थान (Occurrence)—पेट्रोनियम वाले प्रदेशों में निकलने वाली प्राकृतिक गैस में यह भेथेन के साथ पाई जाती है। अल्पमात्रा में यह कोयले की गैस

एक भजित पेट्रोसियम (Cracked Petroleum) में भी पाई जाती है। एथेन भी एक संतृप्त हाइड्रोकार्बन (पैराफिन) है।

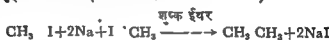
बनाने की विधियाँ—यह निम्नांकित अभिक्रियाओं से प्राप्त की जाती है :

(1) सोडियम प्रोपियोनेट से—जब निजल सोडियम प्रोपियोनेट एवं सोडा लाइम के मिश्रण को गर्म करते हैं तो एथेन बनती है।

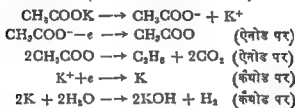


यह अभिक्रिया सैद्धान्तिक रुचि मात्र की है।

(2) वुर्ट्स अभिक्रिया (Wurtz—एक फ्रेंसीसी रसायनज्ञ)



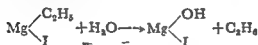
(3) कोल्बे संश्लेषण (Kolbe—एक जर्मन रसायनज्ञ)



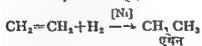
(4) एथिल हैलाइडों के अपचयन से—यस्यद-सामान्य गुण से यदि एथिल आयोडाइड के ऐल्कोहॉली विलयन का अपचयन करें तो एथेन प्राप्त होती है।



(5) प्रीग्यार अभिकर्मक से—एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड (प्रीग्यार अभिकर्मक) पर जल की अभिक्रिया से एथेन बनती है।



(6) एथिलीन से—अधिक ताप पर  $\text{Ni}$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में एथिलीन के हाइड्रोजनीकरण से एथेन बनती है।

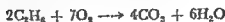


गुण—भौतिक एवं रासायनिक, दोनों गुणों में यह मीथेन से निकट-समानता दिखाती है।

भौतिक—यह रंगहीन, गंधहीन गैस है। जल में अल्प विलेय है, लेकिन एथिल ऐल्कोहॉल में सुगमता से विलेय है।

रासायनिक—(1) स्थायित्व—यह अत्यन्त स्थायी गैस है। सांद्र अम्ल, क्षार एवं प्रबल ऑक्सीकारक अभिकर्मकों से क्रिया नहीं करती है।

(2) अपचयन—वायु अथवा ऑक्सीजन में यह सूक्ष्म ज्योति युक्त ज्वाला से जलती है व  $\text{CO}_2$  और  $\text{H}_2\text{O}$  बनाती है।

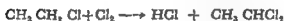


(3) एथेन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ—मेथेन की तरह एथेन  $\text{Cl}_2$  व  $\text{Br}_2$  के साथ प्रतिस्थापनिक उत्पाद बनाती है लेकिन आयोडीन के साथ नहीं।



मोनोक्लोरो एथेन

या एथिल क्लोराइड



डाइक्लोरो एथेन

और इसी प्रकार अन्तिम उत्पाद  $\text{CCl}_3\text{CCl}_3$ , हेक्साक्लोरो एथेन बनता है।

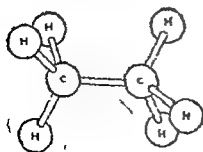
(4) वाष्प अवस्था में नाइट्रेशन—मेथेन की भाँति, यदि एथेन व नाइट्रिक अम्ल की वाष्प को  $475^\circ\text{C}$  पर मकरी नलिका में प्रवाहित करते हैं, तो नाइट्रो-एथेन प्राप्त होती है।



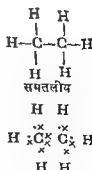
नाइट्रोएथेन

उपयोग—एथेन कभी-कभी प्रशीतित्रों (Refrigerators) में काम आती है।

एथेन का संरचना सूत्र—एथेन की भाँति किसी भी एक संरचना सूत्र द्वारा निरूपित किया जा सकता है—



चित्र 6.4. बॉल व स्टिक मॉडल

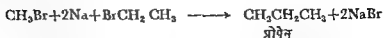


इलेक्ट्रॉनिक सूत्र



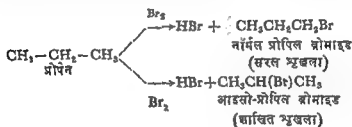
### प्रोपेन (Propane), $C_3H_8$

पेट्रोलियम बाने प्रदेश मे, प्रोपेन प्राकृतिक गैस मे होती है। यह बुरस अभिक्रिया से तैयार की जाती है।

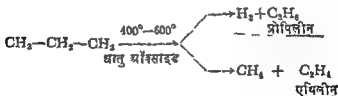


प्रोपेन रगहीन गैस है। अनेक गुणो मे यह मेथेन व एथेन के समान है। एथेन और मेथेन के समान यह भी क्लोरीन या ब्रोमीन के साथ प्रतिरधायन अभिक्रिया करती है।

प्रोपेन मे दोनो मेथिल वर्ग के अन्तस्थ हाइड्रोजन सरचना मे समान हैं लेकिन मध्यस्थ कार्बन परमाणु के H-परमाणु मेथिल वर्ग के हाइड्रोजन परमाणुओं से सरचना मे भिन्न हैं। अतः, प्रोपेन के क्लोरीनीकरण या ब्रोमीनीकरण से दो प्रकार के उत्पाद बनते हैं।

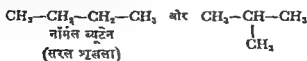


प्रोपेन का ताप-अपघटन निम्न प्रकार होता है



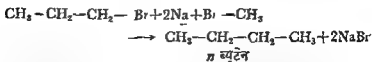
### ब्यूटेन (Butane), $C_4H_{10}$

ब्यूटेन के प्रकरण मे, चार कार्बन परमाणुओ के निकाय (system) में सिद्धान्तानुसार दो रचनाएँ सम्भव हैं।

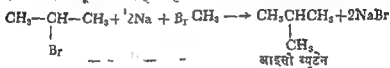


आइसो ब्यूटेन (शाखित शृंखला)

नॉर्मल ब्रोमोप्रोपेन, ब्रोमोमेथेन और सोडियम के शुष्क ईथरीय विलयन में बुर्ट्स अभिक्रिया से नॉर्मल ब्यूटेन तैयार की जाती है।



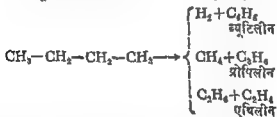
लेकिन इसी अभिक्रिया में आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड एवं मेथिल ब्रोमाइड काम में लें, तो आइसो ब्यूटेन तैयार होती है।



सममित (Symmetrical) ऐल्केन्स जैसे  $\text{R}-\text{R}$  के संश्लेषण के लिए बुर्ट्स अभिक्रिया अति उत्तम है, जबकि असममित ऐल्केन्स जैसे  $\text{R}-\text{R}'$  (जहाँ  $\text{R}$  व  $\text{R}'$  भिन्न ऐल्किल मूलक हैं) की इस विधि से संश्लेषण करने पर प्राप्ति बहुत कम होती है।

दोनों ब्यूटेन में हैलोजेनो ( $\text{Cl}_2$  या  $\text{Br}_2$ ) की प्रतिस्थापन अभिक्रिया अन्य हाइड्रोकार्बनों (मेथेन, एथेन व प्रोपेन) के समान ही होती है।

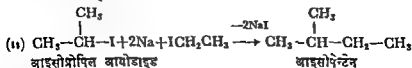
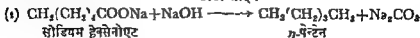
नॉर्मल ब्यूटेन का ताप-अपघटन इस प्रकार होता है



पेन्टेन (Pentane),  $\text{C}_5\text{H}_{12}$

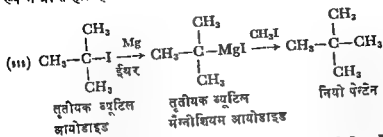
तीन समावयवी पेन्टेन होती हैं, जो अन्य ऐल्केन्स की भाँति प्राकृतिक गैस में पाई जाती हैं। इनके बनाने की सामान्य विधियाँ वही हैं जो अन्य ऐल्केन्स के बनाने में प्रयुक्त होती हैं। उदाहरणार्थ,

सोडा लाइम



ऐल्केन्स (पैराफिन्स या सतृप्त हाइड्रोकार्बन्स)

इस अभिक्रिया में 2,3-डाइमेथिल ब्यूटेन भी उप-उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं।

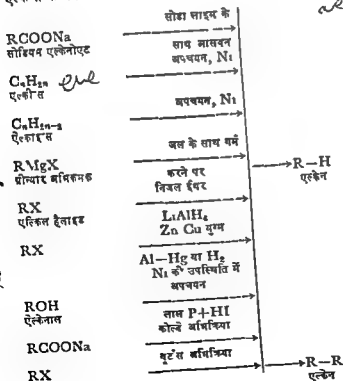


पेन्टेन अन्य ऐल्केनो की भाँति ही सामान्य रासायनिक अभिक्रियाएँ दर्शाती हैं।

ऐल्केनो एवं अन्य हाइड्रोकार्बनों के अन्तर परिवर्तन - इसके लिए पुस्तक के अन्त में परिशिष्टिका IV देखो।

पुनरावर्तन

ऐल्केन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ—



are ye  
C<sub>14</sub>

are

## ऐल्केन्स के सामान्य रासायनिक गुण—

R—H →	ज्वलन, क्षार और ऑक्सीकारकों के प्रति स्थायी
	दहन करते पर → $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	वास्तुकीकरण, क्लोरीनीकरण या ब्रोमीनीकरण → $\text{RCl}, \text{RBr}$ आदि
	सूर्य के हल्के प्रकाश में वाष्प अवस्था में → $\text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	नाइट्रेशन $500^\circ$ से० सल्फोनीकरण → $\text{RSO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (निम्न अशाब्दित शृंखला वाले ऐल्केन्स में नहीं)
	क्लोरोसल्फोनीकरण → $\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$
	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ ताप अपघटन → छोटे-छोटे अणु वाले हाइड्रोकार्बन्स
	विहाइड्रोनीकरण → ऐल्कीन्स

## प्रश्न

1. प्रयोगशाला में मेथेन कैसे बनाई जाती है ? इसके मुख्य गुण क्या-क्या हैं ?  
“मेथेन एक सतृप्त यौगिक है” इस कथन की व्याख्या करो ।
2. “मेथेन एक सतृप्त यौगिक है, जिसके चारों हाइड्रोजन परमाणु समान हैं” इस कथन का स्पष्टीकरण करो ।
3. एथेन के बनाने की विधियों का वर्णन करो । एथेन से  $\text{C}_2\text{H}_2$  व  $\text{C}_2\text{H}_4$  कैसे प्राप्त करेंगे व तीनों हाइड्रोकार्बनों के गुणों की तुलना करो ।
4. संक्षिप्त टिप्पणी लिखो (किन्हीं तीन पर) :—  
(अ) चूल्स अभिक्रिया (ब) कोल्बे की अभिक्रिया  
(स) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ जिनमें मुक्त मूलक भाग लेते हैं ।  
(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973, राज० पी०एम०टी०, 1973)  
(द) ताप-अपघटन (इ) समावयवीकरण ।
5. ऐलिफैटिक सतृप्त हाइड्रोकार्बनों के बनाने की कोई सी तीन विधियों का वर्णन करो, एवं उनके रासायनिक गुण लिखो ।
6. क्या होता है जबकि—  
(अ) सोडियम ऐसीटेट सोडा लाइम के साथ गर्म किया जाता है ?

(ब) सोडियम ऐसीटेट के संतृप्त विलयन का वैद्युत् अपघटन किया जाता है ?

(स) एथिन ब्रोमाइड की एथिल ऐल्कोहॉल की उपस्थिति में पशद-नाम्र युग्म से अभिक्रिया कराई जाती है ?

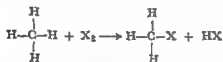
(द) जल ऐलुमिनियम कार्बाइड से क्रिया करता है ?

7. (अ) पेंटेन,  $C_5H_{12}$  के तीन समावयवी A, B और C का  $300^\circ$  से० पर क्लोरीनीकरण किया जाता है। यौगिक A तीन विभिन्न मोनोक्लोरो पेंटेन्स, यौगिक B एक मोनोक्लोरो पेंटेन और यौगिक C चार मोनोक्लोरो पेंटेन्स बनाता है। A, B और C के संरचना सूत्र लिखिए तथा उपर्युक्त अभिक्रियाओं को समीकरणों की सहायता से समझाइए।

(ब) उपर्युक्त अभिक्रिया धातनिक क्रियाविधि द्वारा होती है या मुक्त-मूलक क्रियाविधि द्वारा ?

[उत्तर : (अ) A नॉर्मल पेंटेन, B निओ.पेंटेन और C आइसो पेंटेन]

8. एल्केन्स के हैलोजेनीकरण की मुक्त मूलक क्रियाविधि समझाइए। यदि मेथेन का हैलोजेनीकरण निम्न समीकरण द्वारा होता हो—



जहाँ  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  और  $\text{I}$ ;

तो उपरोक्त चारों अभिक्रियाओं की  $\Delta H$  (पूर्ण ऊष्मा का अन्तर) निकालो और बताओ कि उनमें से कौन-कौन सी अभिक्रियाएँ सम्भव होंगी और कौन सी नहीं।

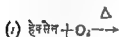
[संकेत—उपरोक्त समीकरण में  $\text{C}-\text{H}$  व  $\text{X}-\text{X}$  बन्ध टूटते हैं और  $\text{C}-\text{X}$  व  $\text{H}-\text{X}$  बन्ध बनते हैं। बन्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से टूटने वाले बन्धों और नये बनने वाले बन्धों की बन्धन ऊर्जाओं का अलग-अलग जोड़ निकालो। यदि दूसरे का मान पहले से कम हो तो अभिक्रिया सम्भव नहीं होगी। यदि दूसरे का मान पहले से अधिक आवे तो अभिक्रिया सम्भव होगी। यह ध्यान देने योग्य बात है कि यदि दोनों में काफी अग्रिक अन्तर आता है तो गिया विस्फोट होने के कारण नहीं होगी। यदि अन्तर बहुत ही कम आवे तो वह सीमावर्ती उदाहरण होगा। फ्लोरीनीकरण, क्लोरीनीकरण, ब्रोमीनीकरण और आयोडीनीकरण के  $\Delta H$  के मान क्रमशः  $-115.3$ ,  $-27.5$ ,  $-10.7$  व  $+12.4$  कि० कैलोरी प्रति मोल आते हैं। अतः क्लोरीनीकरण व ब्रोमीनीकरण तो सम्भव होंगे। फ्लोरीनीकरण की

अभिक्रिया विस्फोटक होने के कारण सम्भव नहीं होगी जबकि आयोडीनीकरण बिल्कुल भी सम्भव नहीं होगा।]

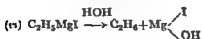
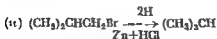
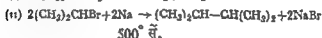
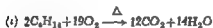
9. (अ) उन समावयवी ऐल्केनो के संरचना सूत्र लिखिए जिनका अणुसूत्र (i)  $C_4H_{10}$  तथा (ii)  $C_6H_{12}$  है। उनके आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार नाम भी लिखो।

(ब) उन ऐल्केनो के नाम लिखो जो मेथिल आयोडाइड तथा ऐथिल आयोडाइड के मिश्रण को शुष्क ईथर की उपस्थिति में सोडियम धातु के साथ गरम करने पर बनाते हैं। ऐल्केनो के बनने की क्रिया को रासायनिक समीकरणों की सहायता से समझाइए।

10. निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रियाओं को पूर्ण व संतुलित कीजिए।



उत्तर—



## ऐल्कीन्स ✓

(Alkenes)

ऐल्कीन्स असंतृप्त ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमें एक  $C=C$  बन्ध होता है। इनका सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n}$  है।  $C=C$  बन्ध के कार्बन परमाणु  $sp^2$  संकरित होते हैं और अणु समतलीय होता है। द्विवन्ध (बन्ध लम्बाई  $1.34 \text{ \AA}$ ) में एक  $\sigma$  और एक  $\pi$  बन्ध होता है। द्विवन्ध की बन्धन ऊर्जा  $142 \text{ कि॰ कैलोरी प्रति मोल}$  होती है जो कि एकल बन्ध की बन्धन ऊर्जा ( $80 \text{ कि॰ कैलोरी प्रति मोल}$ ) के दुगुने से कम होती है। इससे यह आभास होता है कि  $\pi$  बन्ध  $\sigma$  बन्ध से दुबल होता है।  $\pi$  बन्ध में इलेक्ट्रॉन अदृढ़ होने के कारण क्रियाशील होते हैं और ऐल्कीन्स को नाभिक-स्नेही बना देते हैं। इसी कारण इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिकर्मक ऐल्कीनों के  $\pi$  बन्ध पर सहज ही आक्रमण करते हैं।

ऐल्कीन्स को ओलिफिन्स भी कहते हैं क्योंकि ये क्लोरीन व ब्रोमीन के साथ द्रव (oily liquid) बनाते हैं।

नामकरण एवं समावयवता—आई.यू.पी.ए.सी. नाम पद्धति के अनुसार ऐल्केन का 'एन', 'ईन' से प्रतिस्थापित करते हैं। इस प्रकार प्राप्त श्रेणी 'ऐल्कीन (Alkene) श्रेणी' कहलाती है।

इस श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य समावयवता प्रदर्शित नहीं करते। श्रेणी के प्रथम चार सदस्यों की संरचना, रूढ़ नाम, आई.यू.पी.ए.सी. नाम एवं क्वथनांक सारणी 7.1 में दिए गए हैं।

सारणी 7.1. कुछ ऐल्कीनों के हृद नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम एवं उनके क्वथनांक

ऐल्केन या पैराफिन	ऐल्कीन या ओलिफिन		
	हृद नाम	आई यू पी ए सी. नाम	क्वथनांक °से०
मेथेन ( $\text{CH}_4$ )	मेथेनोन ( $\text{CH}_2$ )	मेथीन (अरथायी)	—
एथेन ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )	एथिलीन ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )	एथीन या एथिलीन	-103.7
प्रोपेन ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )	प्रोपिलीन ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )	प्रोपीन	-47.7
ब्यूटेन ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )	$\alpha$ ब्यूटिलीन ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ )	1 ब्यूटीन	-6.5
	$\beta$ -ब्यूटिलीन (समपक्ष) $\begin{pmatrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{pmatrix}$	2-ब्यूटीन (समपक्ष)	+3.7
	$\beta$ ब्यूटिलीन (विपक्ष) $\begin{pmatrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{pmatrix}$	2-ब्यूटीन (विपक्ष)	+0.9
	आइसो-ब्यूटिलीन $\begin{pmatrix} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}$	2-मेथिल प्रोपीन	-6.9

किसी समय द्विवन्ध की उपस्थिति भीक शब्द डेल्टा ( $\Delta$ ) से सूचित की जाती थी एवं द्विवन्ध की स्थिति मूलत्व संख्या (Super script number) से।

जैसे,  $^1\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-^4\text{CH}_3$  को  $\Delta$  2,3-ब्यूटिलीन कहा जाता था।

ऐल्कीनिल मूलक (Alkenyl Radicals)—यदि ऐल्कीन के अणु में से एक हाइड्रोजन परमाणु निकाल लिया जावे तो अणु का शेष भाग ऐल्कीनिल मूलक कहलाता है। कुछ ऐल्कीनिल मूलकों को आगे सारणी 7.2 में दिखाया गया है।



सारणी 7.2. कुछ ऐल्कीनिल मूलकों के नाम व सूत्र

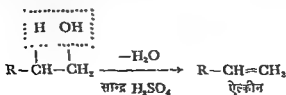
ऐल्कीन का नाम व सूत्र	ऐल्कीनिल मूलक का नाम व सूत्र
एथीन, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	एथीलिन या वाइलिन, $\text{CH}_2=\text{CH}-$
प्रोपीन, $\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{1}{\text{CH}_2}$	(i) 2-प्रोपीनिल या ऐलिल, $-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{CH}_3}$
	(ii) 1-मेथिल एथीनिल या आइसोप्रोपीनिल, $-\overset{2}{\text{CH}_2}=\overset{1}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
	(iii) 1-प्रोपीनिल, $-\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{1}{\text{CH}}-$

नोट—यह ध्यान देने योग्य बात है कि मूलक में त्रयाक उस कार्बन परमाणु से आरम्भ करते हैं, जिसकी संयोजकता मुक्त होती है।

हम यहाँ पहले ऐल्कीन्स के बनने की सामान्य विधियों एवं गुणों का वर्णन करेंगे, इसके बाद व्यवित्तगत सदस्यों के बारे में बतायेगे।

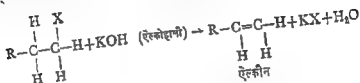
ऐल्कीन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ—ये निम्न सामान्य विधियों द्वारा बनाई जाती हैं :—

(1) ऐल्कोहॉलों के निजलीकरण द्वारा—जब किसी ऐल्कोहॉल की सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , सान्द्र पॉस्फोरिक अम्ल,  $\text{HPO}_3$ , निजंन  $\text{ZnCl}_2$  आदि से त्रिया कराते हैं तो ऐल्कीन बनती है; जैसे—

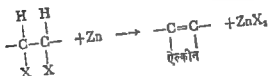


तृतीयक ऐल्कोहॉल का निर्जनीकरण द्वितीयक ऐल्कोहॉल की अपेक्षा में और द्वितीयक ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण प्राथमिक ऐल्कोहॉल की अपेक्षा में सुगमता से होता है।

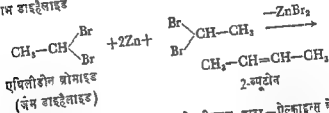
(2) ऐल्किल हैलाइड्स के विहाइड्रोहैलोजनीकरण द्वारा—जब ऐल्किल हैलाइड्स की ऐल्कोहाली KOH के साथ क्रिया करते हैं तो ऐल्कीन्स बनते हैं।



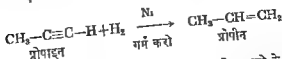
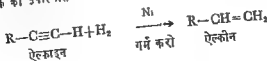
(3) मूलाभ या जेम डाइहैलाइड के विहाइलोजनीकरण द्वारा—जब डाइ-हैलाइड्स की जिंक से अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐल्कीन्स बनते हैं।



मूलाभ डाइहैलाइड

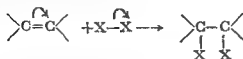


(4) ऐल्काइन्स के आंशिक हाइड्रोजनीकरण द्वारा—ऐल्काइन्स के निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में आंशिक हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐल्कीन्स बनते हैं—



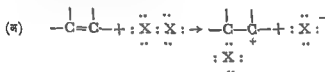
(5) एस्टर्स के ताप-अपघटन से—जब बसीय अम्लों के एस्टर्स को उच्च ताप (400-600°) तक गर्म किया जाता है तो तदनुसूची ऐल्कीन अच्छी मात्रा में प्राप्त होती है। इस अभिक्रिया में एसिड के एक अणु का विलोपन हो जाता है।

(1) हैलोजेनो से योग-एलेक्सीस हैलोजेन (Cl, Br, I) से संयोग कर इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक क्रियाविधि द्वारा योगात्मक यौगिक बनाते हैं। क्रियाविधि के लिए इसी अध्याय में आगे देखो।

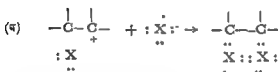


जहाँ X एक हैलोजेन है।

ऐल्कीन्स पर हैलोजेनो (X) के योग की सामान्यतः स्वीकृत क्रिया-विधि में निम्नलिखित दो पद होते हैं—



कार्बोनियम आयन

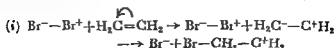


यह सही है कि हैलोजेन अणु अध्रुवीय होता है। लेकिन जब वह किसी एडोली  $\text{C}=\text{C}$  बन्ध के अवतिशाली वैद्युत क्षेत्र के प्रभाव में आता है, तो उसमें निम्न प्रकार ध्रुवन पैदा हो जाता है—



इस ध्रुवित अणु का अधिक विद्युत धनी हैलोजेन ऐल्कीन पर क्रिया कर कार्बोनियम आयन बनाता है (पद अ)। ऐसा करने में विद्युत ऋणी हैलाइड आयन बच रहता है, जो अन्त में कार्बोनियम आयन से संयोग कर एक योगात्मक यौगिक, डाइहैलाइड बनाता है (पद ब)।

एडिलीन और ब्रोमीन के संयोग की क्रियाविधि नीचे दी गई है :



(iii) आयोडीनीकरण और फ्लुओरीनीकरण (Iodination and Fluorination)—आयोडीन के साथ मेथेन की क्रिया एक उत्क्रमणीय क्रिया होती है।



लेकिन ऑक्सीकारक पदार्थ जैसे  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  आदि पदार्थों की उपस्थिति में बना हुआ  $\text{HI}$ , इन पदार्थों से  $\text{I}_2$  में ऑक्सीकृत हो जाता है और इस प्रकार क्रिया दाईं ओर ही चलती है। सीधा आयोडीनीकरण सम्भव नहीं होता है।



सीधे फ्लुओरीनीकरण की क्रिया विस्फोटक होने के कारण प्रायः सम्भव नहीं होती है। हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि के लिए पृष्ठ 88 देखें।

(5) ताप अपघटन (Pyrolysis)—ऑक्सीजन की अनुपस्थिति में  $1000^\circ$  से० तक गर्म किए जाने पर यह  $\text{C}$  व  $\text{H}$  में अपघटित हो जाती है।

$1000^\circ$  से०



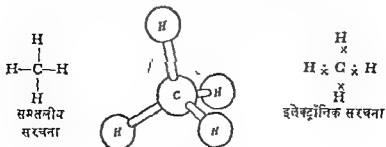
धात्विक ऑक्साइड जैसे क्रोमियम ऑक्साइड, वेनेडियम ऑक्साइड आदि उत्प्रेरक की उपस्थिति में ताप अपघटन  $400^\circ$ – $600^\circ$  से० ताप पर ही कराया जा सकता है। इस ताप पर क्रिया तीव्र गति में होती है।

(6) वाष्प अवस्था में नाइट्रेशन (Vapour phase nitration)—जब मेथेन व नाइट्रिक अम्ल के मिश्रण को एक वायुमण्डल दाब और  $475^\circ$  से० पर एक तंग नलिका में प्रवाहित करते हैं तो नाइट्रोमेथेन प्राप्त होता है।

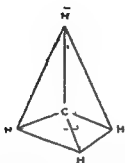


नाइट्रोपैराफिन्स अपनी अक्षलनशीलता के कारण, प्लास्टिक और रबड़ के विलायक के रूप में बहुतायत से प्रयोग किए जाते हैं —

मेथेन का संरचना सूत्र (Structural Formulae)—मेथेन की निम्न में से किसी भी एक संरचना सूत्र द्वारा निरूपित किया जा सकता है :—



चित्र 6.3. बॉल व स्टिक मॉडल

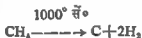


चित्र 6.4 चतुष्फलकीय मॉडल

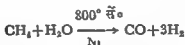
उपयोग — इसके निम्नांकित उपयोग हैं —

(1) यह 'कार्बन ब्लैक' बनाने में काम आती है जो कि छापने की स्थायी, पेस्ट्स एवं रबड़ टायरों के निर्माण में काम आती है।

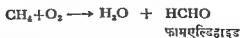
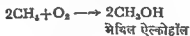
कार्बन ब्लैक मेथेन के  $1000^{\circ}$  से० पर तापीय अपघटन से प्राप्त होता है। कार्बन की अत्यन्त महीन चूणित अवस्था को कार्बन ब्लैक कहते हैं।



(2)  $\text{Ni}$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में  $800^{\circ}$  से० पर जलवाष्प की क्रिया से हाइड्रोजन के निर्माण में काम आती है।



(3) मेथिल ऐल्कोहॉल तथा फॉर्माल्डिहाइड के निर्माण में (नियन्त्रित दक्ष में आंशिक उपचयन से) यह काम में आती है।



(4) यह मेथिल क्लोराइड तथा मेथिलीन क्लोराइड बनाने में काम आती है जो प्रशीतन (refrigeration) के काम आती हैं।

एथेन (Ethane),  $\text{C}_2\text{H}_6$

प्राप्ति स्थान (Occurrence)—पेट्रोलियम वाले प्रदेशों में निकलने वाली प्राकृतिक गैस में यह मेथेन के साथ पाई जाती है। अलग-अलग में यह कोयले की गैस

एक भ्रजित पेट्रोलियम (Cracked Petroleum) में भी पाई जाती है। एथेन भी एक सतृप्त हाइड्रोकार्बन (पैराफिन) है।

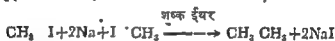
बनाने की विधियाँ—यह निम्नांकित अभिक्रियाओं से प्राप्त की जाती है :

(1) सोडियम प्रोपियोनेट से—जब निजल सोडियम प्रोपियोनेट एक सोडा लाइम के मिश्रण को गरम करते हैं तो एथेन बनती है।

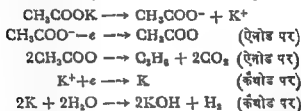


यह अभिक्रिया सैद्धान्तिक रुचि मात्र की है।

(2) वुर्ट्स अभिक्रिया (Wurtz—एक फ्रांसीसी रसायनज्ञ)



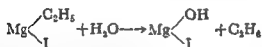
(3) कोल्बे संश्लेषण (Kolbe—एक जर्मन रसायनज्ञ)



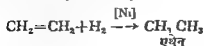
(4) एथिल हैलाइडों के अपचयन से—यथादत्त ग्राम से यदि एथिल आयोडाइड के ऐल्कोहॉली विलयन का अपचयन करें तो एथेन प्राप्त होती है।



(5) ग्रीनियार अभिकर्मक से—एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड (ग्रीनियार अभिकर्मक) पर जल की अभिक्रिया से एथेन बनती है।



(6) एथिलीन से—अधिक ताप पर  $\text{Ni}$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में एथिलीन के हाइड्राजनीकरण से एथेन बनती है।



गुण—भौतिक एवं रासायनिक, दोनों गुणों में यह मेथेन से निकट-समानता दिखाती है।

भौतिक—यह रंगहीन, गंधहीन गैस है। जल में अल्प विघेय है, लेकिन एथिल ऐल्कोहॉल में सुगमता से विघेय है।

**रासायनिक—(1) स्थायित्व—**यह अत्यन्त स्थायी गैस है। सान्द्र अम्ल, क्षारीय एवं प्रबल ऑक्सीकारक अभिकर्मकों से क्रिया नहीं करती है।

**(2) अपघटन—**वायु अथवा ऑक्सीजन में यह सूक्ष्म ज्योति युक्त ज्वाला से जलती है व  $\text{CO}_2$  और  $\text{H}_2\text{O}$  बनाती है।



**(3) एथेन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ—**मेथेन की तरह एथेन  $\text{Cl}_2$  व  $\text{Br}_2$  के साथ प्रतिस्थापनिक उत्पाद बनाती है लेकिन आयोडीन के साथ नहीं।



मोनोक्लोरो एथेन

या एथिल क्लोराइड



डाइक्लोरो एथेन

और इसी प्रकार अन्तिम उत्पाद  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3$ , हेक्साक्लोरो एथेन बनता है।

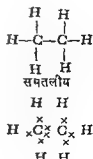
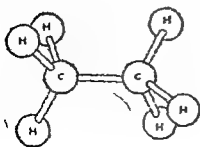
**(4) वाष्प अवस्था में नाइट्रेशन—**मेथेन की भाँति, यदि एथेन व नाइट्रिक अम्ल की वाष्प को  $475^\circ\text{C}$  पर सखरी नलिका में प्रवाहित करते हैं, तो नाइट्रो एथेन प्राप्त होती है।



नाइट्रोएथेन

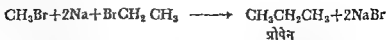
**उपयोग—**एथेन कभी-कभी प्रशीतित्रो (Refrigerators) में काम आती है।

**एथेन का संरचना सूत्र—**एथेन को मेथेन की भाँति किसी भी एक संरचना सूत्र द्वारा निरूपित किया जा सकता है—



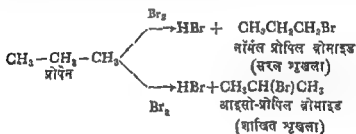
प्रोपेन (Propane),  $C_3H_8$

पेट्रोलियम वाले प्रदेश में, प्रोपेन प्राकृतिक गैस में होती है। यह बुर्र्स अभिक्रिया से तैयार की जाती है।

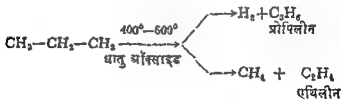


प्रोपेन रंगहीन गैस है। अनेक गुणों में यह मेथेन व एथेन के समान है। एथेन और मेथेन के समान यह भी क्लोरीन या ब्रोमीन के साथ प्रतिस्थापन अभिक्रिया करती है।

प्रोपेन में दोनों मेथिल वर्ग के अन्तस्थ हाइड्रोजन संरचना में समान हैं लेकिन मध्यस्थ कार्बन परमाणु के H-परमाणु मेथिल वर्ग के हाइड्रोजन परमाणुओं से संरचना में भिन्न हैं। अतः, प्रोपेन के क्लोरीनीकरण या ब्रोमीनीकरण से दो प्रकार के उत्पाद बनते हैं।

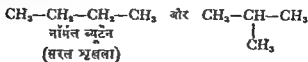


प्रोपेन का ताप-अपघटन निम्न प्रकार होता है :



ब्यूटेन (Butane),  $C_4H_{10}$

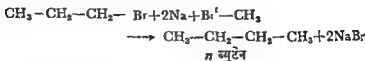
ब्यूटेन के प्रकरण में, चार कार्बन परमाणुओं के निकाय (system) में सिद्धान्तानुसार दो रचनाएँ सम्भव हैं।



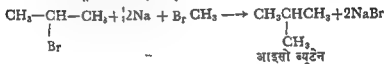
आइसो ब्यूटेन (शाखित शृंखला)



नॉर्मल ब्रोमोप्रोपेन, ब्रोमोमेथेन और सोडियम के शुष्क ईथरीय विलयन में वुर्ट्स अभिक्रिया से नॉर्मल ब्यूटेन तैयार की जाती है।



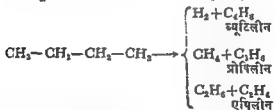
लेकिन इसी अभिक्रिया में आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड एवं मेथिल ब्रोमाइड काम में लें, तो आइसो ब्यूटेन तैयार होती है।



सममित (Symmetrical) ऐल्केन्स जैसे  $\text{R}-\text{R}$  के सश्लेषण के लिए वुर्ट्स अभिक्रिया बति उत्तम है, जबकि असममित ऐल्केन्स जैसे  $\text{R}-\text{R}'$  (जहाँ  $\text{R}$  व  $\text{R}'$  भिन्न ऐल्किल मूलक हैं) की इस विधि से सश्लेषण करने पर प्राप्ति बहुत कम होती है।

दोनों ब्यूटेन में हैलोजेनो ( $\text{Cl}_2$  या  $\text{Br}_2$ ) की प्रतिस्थापन अभिक्रिया अन्य हाइड्रोकार्बनों (मेथेन, एथेन व प्रोपेन) के समान ही होती है।

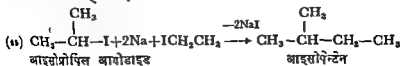
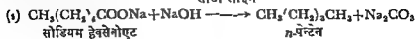
नॉर्मल ब्यूटेन का ताप-अपघटन इस प्रकार होता है



पेन्टेन (Pentane),  $\text{C}_5\text{H}_{12}$

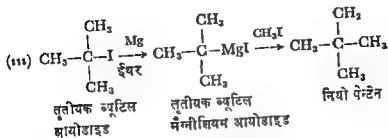
तीन समावयवी पेन्टेन होती हैं, जो अन्य ऐल्केन्स की भाँति प्राकृतिक गैस में मिलती हैं। इनके बनाने की सामान्य विधियाँ जहाँ जहाँ वे अन्य ऐल्केन्स के बनाने में प्रयुक्त होती हैं। उदाहरणार्थ,

सोडा लाइम



## ऐल्केन्स (पैराफिन्स या सतृप्त हाइड्रोकार्बन्स)

इस अभिक्रिया में *n*-ब्यूटेन तथा 2,3-डाइमेथिल ब्यूटेन भी उप-उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं।

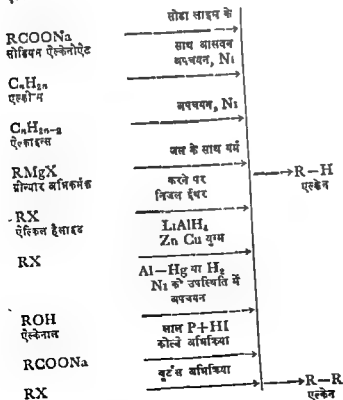


पेन्टेन अन्य ऐल्केनो की भाँति ही सामान्य रासायनिक अभिक्रियाएँ दर्शाती हैं।

ऐल्केनो एवं अन्य हाइड्रोकार्बनो के अन्तर-परिवर्तन - इसके लिए पुस्तक के अन्त में परिचयिका IV देखो।

### पुनरावर्तन

#### ऐल्केन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ—



## ऐल्केन्स के सामान्य रासायनिक गुण—

R-H →	जलन करने पर	→ अम्ल, शर्करा और ऑक्सीकारकों के प्रति स्थायी
	वाष्पीकरण, बपोरीनीकरण या ओयोनीकरण	→ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	सूर्य के हल्के प्रकाश में वाष्प अवस्था में	→ RCl, RBr आदि
	नाइट्रेशन, 500° से. सल्फोनीकरण	→ $\text{RNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
		→ $\text{RSO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (निम्न असाध्य श्रृंखला वाले ऐल्केन्स में नहीं)
	क्लोरोसल्फोनीकरण	→ $\text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$
	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ ताप अपघटन	→ छोटे-छोटे अणु वाले हाइड्रोकार्बन्स
	विहाइड्रोनीकरण	→ ऐल्कीन्स

## प्रश्न

1. प्रयोगशाला में मेथेन कैसे बनाई जाती है ? इसके मुख्य गुण क्या-क्या हैं ? "मेथेन एक सतृप्त यौगिक है" इस कथन की व्याख्या करो ।
2. "मेथेन एक सतृप्त यौगिक है, जिसके चारो हाइड्रोजन परमाणु समान हैं" इस कथन का स्पष्टीकरण करो ।
3. एथेन के बनाने की विधियों का वर्णन करो । एथेन से  $\text{C}_2\text{H}_2$  व  $\text{C}_2\text{H}_4$  कैसे प्राप्त करोगे व तीनों हाइड्रोकार्बनों के गुणों की तुलना करो ।
4. सक्षिप्त टिप्पणी लिखो (किन्हीं तीन पर) :—  
 (अ) बूटिंग अभिक्रिया (ब) कोल्बे की अभिक्रिया  
 (स) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ जिनमें मुक्त मूलक भाग लेते हैं ।  
 (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973; राज० पी०एम०टी०, 1973)  
 (द) ताप-अपघटन (इ) समावयवीकरण ।
5. ऐलिफैटिक सतृप्त हाइड्रोकार्बनों के बनाने की कोई सी तीन विधियों का वर्णन करो, एवं उनके रासायनिक गुण लिखो ।
6. क्या होता है जबकि—  
 (अ) सोडियम ऐसीटेट सोडा लाईम के साथ गरम किया जाता है ?

(ब) सोडियम ऐसीटेट के संतृप्त विजयन का वैद्युत् अपघटन किया जाता है ?

(घ) एथिल ब्रोमाइड की एथिल ऐल्कोहॉल की उपस्थिति में धशद-नाम्र युग्म से अभिक्रिया कराई जाती है ?

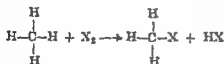
(ङ) जल ऐलुमिनियम कार्बाइड से क्रिया करता है ?

7. (अ) पेंटेन,  $C_5H_{12}$  के तीन समावयवी A, B और C का  $300^\circ$  से० पर क्लोरीनीकरण किया जाता है। यौगिक A तीन विभिन्न मोनोक्लोरो पेंटेन्स, यौगिक B एक मोनोक्लोरो पेंटेन और यौगिक C चार मोनोक्लोरो पेंटेन्स बनाता है। A, B और C के संरचना सूत्र लिखिए तथा उपर्युक्त अभिक्रियाओं को समीकरणों की सहायता से समझाइए।

(ब) उपर्युक्त अभिक्रिया आयनिक क्रियाविधि द्वारा होती है या मुक्त-मूलक क्रियाविधि द्वारा ?

[उत्तर : (अ) A नॉर्मल पेंटेन, B निओ.पेंटेन और C आइसो पेंटेन]

8. ऐल्केन्स के हैलोजेनीकरण की मुक्त मूलक क्रियाविधि समझाइए। यदि मेथेन का हैलोजेनीकरण निम्न समीकरण द्वारा होता हो—



जहाँ  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  और  $\text{I}$ ;

तो उपरोक्त चारों अभिक्रियाओं की  $\Delta H$  (पूर्ण ऊष्मा का अन्तर) निकालो और बताओ कि उनमें से कौन-कौन सी अभिक्रियाएँ सम्भव होंगी और कौन सी नहीं।

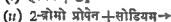
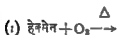
[संकेत—उपरोक्त समीकरण में  $\text{C}-\text{H}$  व  $\text{X}-\text{X}$  बन्ध टूटते हैं और  $\text{C}-\text{X}$  व  $\text{H}-\text{X}$  बन्ध बनते हैं। बन्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से टूटने वाले बन्धों और नये बनने वाले बन्धों की बन्धन ऊर्जाओं का अलग-अलग जोड़ निकालो। यदि दूसरे का मान पहले से कम हो तो अभिक्रिया सम्भव नहीं होगी। यदि दूसरे का मान पहले से अधिक आवे तो अभिक्रिया सम्भव होगी। यह ध्यान देने योग्य बात है कि यदि दोनों में काफी अधिक अन्तर आता है तो क्रिया विस्फोट होने के कारण नहीं होगी। यदि अन्तर बहुत ही कम आवे तो वह सीमावर्ती उदाहरण होगा। फ्लोरीनीकरण, क्लोरीनीकरण, ब्रोमीनीकरण और आयोडीनीकरण के  $\Delta H$  के मान क्रमशः  $-115.3$ ,  $-27.5$ ,  $-10.7$  व  $+12.4$  कि० कॅलोरी प्रति मोल आते हैं। अतः क्लोरीनीकरण व ब्रोमीनीकरण तो सम्भव होंगे। फ्लोरीनीकरण की

अभिक्रिया विस्फोटक होने के कारण सम्भव नहीं होगी जबकि आयोडोनीकरण बिल्कुल भी सम्भव नहीं होगा।]

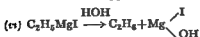
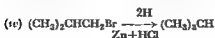
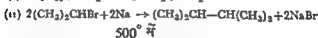
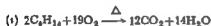
9 (अ) उन समावयवी ऐल्केनो के संरचना सूत्र लिखिए जिनका अणुसूत्र (i)  $C_4H_{10}$  तथा (ii)  $C_5H_{12}$  है। उनके आई.यू.पी.ए.सी. पदति के अनुसार नाम भी लिखो।

(ब) उन ऐल्केनो के नाम लिखो जो मेथिल आयोडाइड तथा ऐथिल आयोडाइड के मिश्रण को शुष्क ईथर की उपस्थिति में सोडियम धातु के साथ गरम करने पर बनते हैं। ऐल्केनो के बनने की क्रिया को रासायनिक समीकरणों की सहायता से समझाइए।

10 निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रियाओं को पूर्ण व संतुलित कीजिए।



उत्तर—



# 1

## ऐल्कीन्स

(Alkenes)

ऐल्कीन्स असंतृप्त ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमें एक  $C=C$  बन्ध होता है। इनका सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n}$  है।  $C=C$  बन्ध के कार्बन परमाणु  $sp^2$  संकरित होते हैं और अणु समतलीय होता है। द्विवन्ध (बन्ध लम्बाई  $1.34 \text{ \AA}$ ) में एक  $\sigma$  और एक  $\pi$  बन्ध होता है। द्विवन्ध की बन्धन ऊर्जा  $142 \text{ कि॰ कैलोरी प्रति मोल}$  होती है जो कि एकल बन्ध की बन्धन ऊर्जा ( $80 \text{ कि॰ कैलोरी प्रति मोल}$ ) के दुगने से कम होती है। इससे यह आभास होता है कि  $\pi$  बन्ध  $\sigma$  बन्ध से दुर्बल होता है।  $\pi$  बन्ध में इलेक्ट्रॉन अदृढ़ होने के कारण क्रियाशील होते हैं और ऐल्कीन्स को नाभिक-स्नेही बना देते हैं। इसी कारण इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिकर्मक ऐल्कीनों के  $\pi$  बन्ध पर सहज ही आक्रमण करते हैं।

ऐल्कीन्स को ओलिफिन्स भी कहते हैं क्योंकि ये क्लोरीन व ब्रोमीन के साथ द्रव (only liquid) बनाते हैं।

नामकरण एवं समावयवता—आई.यू.पी.ए.सी. नाम पद्धति के अनुसार ऐल्कीन का 'एन', 'ईन' से प्रतिस्थापित करते हैं। इस प्रकार प्राप्त श्रेणी 'ऐल्कीन (Alkene) श्रेणी' कहलाती है।

इस श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य समावयवता प्रदर्शित नहीं करते। श्रेणी के प्रथम चार सदस्यों की संरचना, रूढ़ नाम, आई॰यू॰पी॰ए॰सी॰ नाम एवं वलयनाक सारणी 7.1 में दिए गए हैं।

सारणी 7 1. कुछ ऐल्कीनों के रूढ़ नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम एवं उनके ब्यथनांक

ऐल्केन या पॅराफिन	ऐल्कीन या ओलिफिन		
	रूढ़ नाम	आई यू पी ए सी. नाम	ब्यथनांक °से०
मेथेन ( $\text{CH}_4$ )	मेथेनोन ( $\text{CH}_2$ )	मेथीन (अस्थायी)	—
एथेन ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )	एथिलीन ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )	एथीन या एथिलीन	-103.7
प्रोपेन ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )	प्रोपिलीन ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )	प्रोपीन	-47.7
ब्यूटेन ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )	$\alpha$ -ब्यूटिलीन ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ )	1-ब्यूटीन	-6.5
	$\beta$ -ब्यूटिलीन (समपक्ष) $\begin{pmatrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{pmatrix}$	2-ब्यूटीन (समपक्ष)	+3.7
	$\beta$ -ब्यूटिलीन (विपक्ष) $\begin{pmatrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{pmatrix}$	2-ब्यूटीन (विपक्ष)	+0.9
	आइसो-ब्यूटिलीन $\begin{pmatrix} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}$	2-मेथिल प्रोपीन	-6.9

किसी समय द्विवन्ध की उपस्थिति ग्रीक शब्द डेल्टा ( $\Delta$ ) से सूचित की जाती थी एवं द्विवन्ध की स्थिति मूलांक मरूया (Super script number) से ।

जैसे,  $\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$  को  $\Delta$  2,3-ब्यूटिलीन कहा जाता था ।

ऐल्कीनिल मूलक (Alkenyl Radicals)—यदि ऐल्कीन के बणु मे से एक हाइड्रोजन परमाणु निकाल लिया जावे तो बणु का खेप भाग ऐल्कीनिल मूलक कहलाता है । कुछ ऐल्कीनिल मूलको की आगे सारणी 7.2 मे दिखाया गया है ।

सारणी 7.2. कुछ ऐल्कीनिल मूलकों के नाम व सूत्र

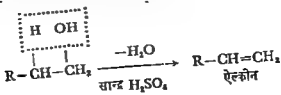
ऐल्कीन का नाम व सूत्र	ऐल्कीनिल मूलक का नाम व सूत्र
एथीन, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	एथीनिल या <u>वाइलिन</u> , $\text{CH}_2=\text{CH}-$
प्रोपीन, $\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{1}{\text{CH}_2}$	(i) 2-प्रोपीनिल या <u>ऐलिन</u> , $-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{CH}_3}$
	(ii) 1-मेथिल एथीनिल या आइसोप्रोपीनिल, $-\overset{3}{\text{CH}_3}=\overset{1}{\text{C}}- -\text{CH}_3$
	(iii) 1-प्रोपीनिल, $-\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{1}{\text{CH}}-$

नोट—यह ध्यान देने योग्य बात है कि मूलक में क्रमांक उस कार्बन परमाणु से आरम्भ करते हैं, जिसकी संयोजकता मुक्त होती है।

हम यहाँ पहले ऐल्कीन्स के बनने की सामान्य विधियों एवं गुणों का वर्णन करेंगे, इसके बाद व्यक्तिगत सदस्यों के बारे में बतायेंगे।

ऐल्कीन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ—ये निम्न सामान्य विधियों द्वारा बनाई जाती हैं :—

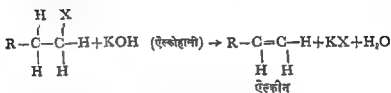
(1) ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण द्वारा—जब किसी ऐल्कोहॉल की सांद्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , सान्द्र फॉस्फोरिक अम्ल,  $\text{HPO}_3$ , निर्जन  $\text{ZnCl}_2$  आदि से क्रिया कराते हैं तो ऐल्कीन बनती है; जैसे—



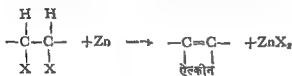


★ तृतीयक ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण द्वितीयक ऐल्कोहॉल की अपेक्षा में और द्वितीयक ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण प्राथमिक ऐल्कोहॉल की अपेक्षा में सुगमता से होता है।

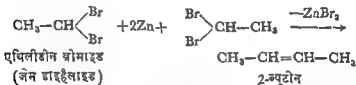
(2) ऐल्किल हैलाइड्स के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण द्वारा—जब ऐल्किल हैलाइड्स की ऐल्कोहॉली KOH के साथ क्रिया करते हैं तो ऐल्कीन्स बनते हैं।



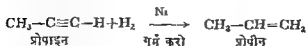
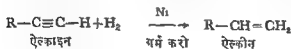
(3) मूलाभ या जेम डाइहैलाइड के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण द्वारा—जब डाइ-हैलाइड्स की जिंक से अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐल्कीन्स बनते हैं।



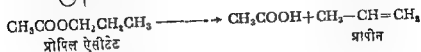
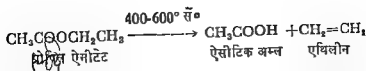
मूलाभ डाइहैलाइड



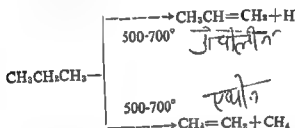
(4) ऐल्काइन्स के आंशिक हाइड्रोजनीकरण द्वारा—ऐल्काइन्स के निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में आंशिक हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐल्कीन्स बनते हैं—



(5) एस्टरो के ताप-अपघटन से—जब बसीय अम्लों के एस्टरो को उच्च ताप (400-600°) तक गर्म किया जाता है तो तदनु रूपी ऐल्कीन अच्छी मात्रा में प्राप्त होती है। इस अभिक्रिया में एसिड के एक अणु का विलोपन हो जाता है।



(6) ऐल्केनो के ताप-अपघटन से—ऐल्केनो के उच्च ताप ( $500-700^\circ \text{ से.}$ ) पर ताप-अपघटन से ऐल्कीन प्राप्त होती है। उदाहरणार्थ—



**सामान्य गुण :** भौतिक—इस श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य अर्थात् एथीन, प्रोपीन व ब्यूटीन गैस हैं। ये प्रायः अध्रुवीय होती हैं और इसीलिए ध्रुवीय विलायकों जैसे जल में अविलेय एवं अध्रुवीय विलायकों जैसे ईथर, कार्बन टेट्राक्लोराइड आदि में विभेय होती है।

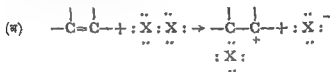
**रासायनिक—**ऐल्कीन्स की प्रतिक्रिया क्षमता ऐल्केन्स की अपेक्षा अधिक होती है क्योंकि कार्बन-कार्बन एकल बन्ध की अपेक्षा कार्बन-कार्बन द्विवन्ध के इलेक्ट्रॉन अधिक अनावरित (exposed) रहते हैं। द्वि बन्ध एक सिग्मा ( $\sigma$ ) बन्ध और एक पाई ( $\pi$ ) बन्ध का बना होता है।  $\pi$ -बन्ध के इलेक्ट्रॉन  $\sigma$ -बन्ध के इलेक्ट्रॉनों की अपेक्षा अधिक गतिशील होते हैं और किसी वैद्युत या ध्रुवीय अभिकर्मक के प्रभाव में अधिक सरलता से विस्थापित हो जाते हैं। इन परिस्थितियों में वे अभिकर्मक, जो रासायनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं (इलेक्ट्रोफिलिक या इलेक्ट्रॉन-स्नेही), विशेषतः द्विवन्ध अभिक्रियाओं के आरम्भ करने के लिए उपयुक्त होते हैं और ये अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक (अभिकर्मक जो इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं) जैसे हैलोजेन ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  और  $\text{I}_2$ ), हाइड्रोजन हैलाइड ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ), हाइपोहेलस अम्ल ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{HOBr}$ ), जल, सल्फ्यूरिक अम्ल आदि प्रायः ऐल्कीन्स के द्विवन्ध पर संयोग कर सत्पन्न योगिक बनाते हैं।

(1) हैलोजेनो से योग—एल्कीन्स हैलोजेन (Cl, Br, I) से संयोग कर इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक क्रियाविधि द्वारा योगात्मक यौगिक बनाते हैं। क्रियाविधि के लिए इसी अध्याय में आगे देखो।

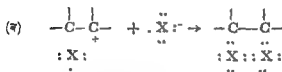


जहाँ X एक हैलोजेन है।

एल्कीन्स पर हैलोजेनो (X) के योग की सामान्यतः स्वीकृत क्रिया-विधि में निम्नलिखित दो पद होते हैं—



कार्बोनियम आयन



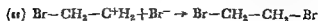
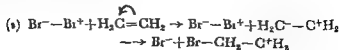
यह सही है कि हैलोजेन अणु अध्रुवीय होता है। लेकिन जब वह किसी पड़ोसी C=C बन्ध के अभित्थाली वैद्युत क्षेत्र के प्रभाव में आता है, तो उसमें निम्न प्रकार ध्रुवन पैदा हो जाता है—



$\text{X}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$   
इलेक्ट्रोफिल न्यूक्लियोफिल

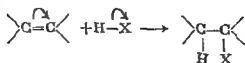
इस ध्रुवित अणु का अधिक विद्युत धनी हैलोजेन एल्कीन पर क्रिया कर कार्बोनियम आयन बनाता है (पद अ)। ऐसा करने में विद्युत ऋणी हैलाइड आयन बच रहता है, जो अन्त में कार्बोनियम आयन से संयोग कर एक योगात्मक यौगिक, डाइहैलाइड बनाता है (पद ब)।

एथिलीन और ब्रोमीन के संयोग की क्रियाविधि नीचे दी गई है :

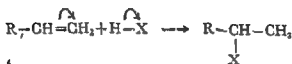


(2) HX का योग (जहाँ X = Cl, Br, I, OH, HSO<sub>4</sub>)—ऐल्कीन्स HX

के साथ निम्न प्रकार संयोग करते हैं:—



68381

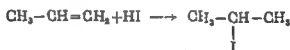


2-हैलोऐल्केन

योग मार्कोव्निफ़ोफ़ के नियम (Markownikoff's rule) के अनुसार होता है जिसका वर्णन नीचे दिया गया है —

जब HX का योग किसी असममित असंतृप्त हाइड्रोकार्बन से होना है तो X या ऋणात्मक समूह उस कार्बन परमाणु से योजित होता है जो कि कम हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या से संयुक्त हो।

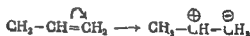
उदाहरणार्थ जब प्रोपिलीन की HI से अभिक्रिया होती है, तो आइसोप्रोपिल आयोडाइड बनता है न कि नॉमल प्रोपिल आयोडाइड।



आइसोप्रोपिल आयोडाइड

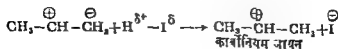
उपरोक्त अभिक्रिया की क्रियाविधि—

प्रोपिलीन में इलेक्ट्रोमरी प्रभाव इस प्रकार होता है—



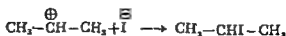
HI में ध्रुवन इस प्रकार होता है,  $\text{H}^{\delta+} - \text{I}^{\delta-}$

प्रथम पद



कार्बोनियम आयन

द्वितीय पद



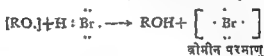
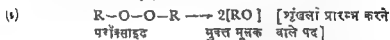
✓(3) परॉक्साइड की उपस्थिति में  $\text{HBr}$  से योग—जब कोई ऐल्कीन परॉक्साइड की उपस्थिति में  $\text{HBr}$  से क्रिया करती है तो योग मार्कोनीकॉफ नियम के विरुद्ध होता है। इस अपसामान्य व्यवहार को परॉक्साइड प्रभाव कहते हैं।



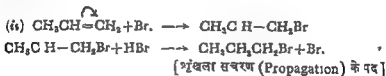
परॉक्साइड प्रभाव की क्रियाविधि (मुक्त मूलक योगात्मक क्रियाविधि) —

परॉक्साइड प्रभाव में असामान्यता क्रियाविधि में भिन्नता के कारण होती है। इसकी मुक्त मूलक योगात्मक क्रियाविधि होती है।

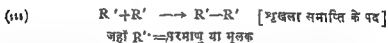
परॉक्साइड मुक्त मूलकों के एक सहज स्रोत होते हैं और ये मुक्त मूलक  $\text{HBr}$  से क्रिया कर ब्रोमीन परमाणु (एक अन्य मुक्त मूलक) देते हैं [पद (i)]।



ब्रोमीन परमाणु इलेक्ट्रॉन की उत्साह से खोज करता है और उस कार्बन परमाणु से क्रिया करता है, जिसमें इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिकतम हो जैसा पद (ii) में दर्शाया गया है—

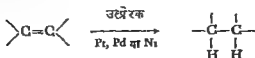


शृंखला की समाप्ति निम्न पद (iii) द्वारा होती है—

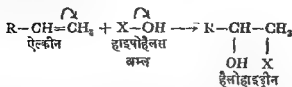


नोट— $\text{HCl}$  और  $\text{HI}$  का योग ऑक्सीजन या परॉक्साइड की उपस्थिति में भी मार्कोनीकॉफ के नियमानुसार ही होता है अर्थात् ये परॉक्साइड प्रभाव नहीं दर्शाते।

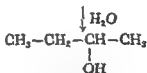
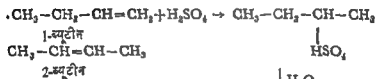
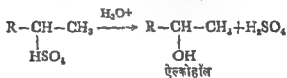
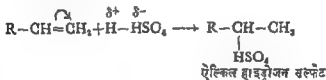
(4) हाइड्रोजन से योग— $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  या  $\text{Ni}$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्कीन हाइड्रोजन से संयोग कर ऐल्केन बनाती हैं।



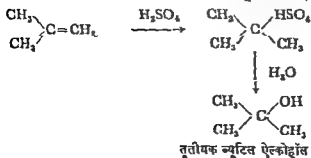
(5) हाइपोहेलस अम्लों से योग—एल्कोन्स हाइपोहेलस अम्लों के जलीय विलयन से क्रिया कर हैलोहाइड्रिन्स बनाती हैं। योग मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होता है।



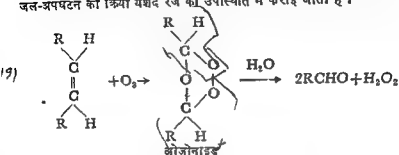
(6) सल्फ्यूरिक अम्ल से योग—एल्कोन्स ठण्डे एवं सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल में अवशोषित होकर ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट बनाती हैं। क्रिया मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होती है। ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट को जब जल के साथ गर्म करते हैं तो ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।



सेकण्डरी ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

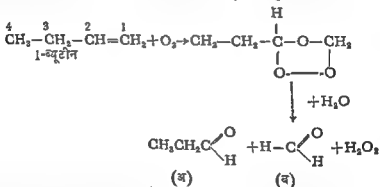


(7) ओजोन से संयोग—ऐल्कीन्स कम ताप व अक्रिय विलायक के माध्यम में ओजोन से संयोग कर एक अस्थायी योगात्मक उत्पाद 'ओजोनाइड्स' बनाती हैं, जो उबलते हुए जल के साथ जल अपघटित हो जाते हैं एवं कार्बोनिल योगिक बनाते हैं। जल-अपघटन की क्रिया यशद रज की उपस्थिति में कराई जाती है।



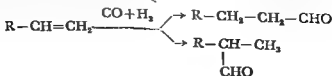
यशद रज की उपस्थिति प्राप्त हाइड्रोजन परॉक्साइड को नष्ट कर देती है और इस प्रकार कार्बोनिल योगिकों का और ऑक्सीकरण रुक जाता है।

यह अभिक्रिया कार्बन श्रृंखला में द्विवन्ध की स्थिति निर्दिष्ट करने के काम में आती है। ओजोनाइड का जल-अपघटन करने के पश्चात् प्राप्त खण्ड द्विवन्ध की सही स्थिति निर्धारण के लिए पर्याप्त प्रकाश डालते हैं। उदाहरणार्थ—



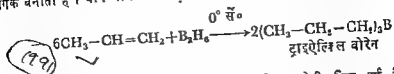
(अ) व (ब) उत्पादों से विल्कुल स्पष्ट है कि मूल योगिक में द्विवन्ध कार्बन परमाणु 1 और 2 के बीच है।

(8) हाइड्रोफॉर्मिलकरण (Hydroformylation)—ऐल्कीन्स  $\text{H}_2$  व  $\text{CO}$  के साथ झावा पत्थर की उपस्थिति में  $160-150^\circ$  ताप व 200 वायुमण्डल दाब पर अभिक्रिया कर ऐल्डिहाइड्स बनाते हैं।



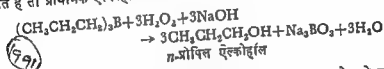
ऐल्कीन्स

(9) बोरन हाइड्राइड,  $B_2H_6$  से योग : हाइड्रोबोरेनीकरण (Hydroboration-tion) — डाइबोरेन ( $BH_3$  का द्वितयाणु) ऐल्कीन्स से क्रिया कर ट्राइऐल्किल बोरेन यौगिक बनाता है। योग मारकोनीकोफ नियम के अनुसार होता है।



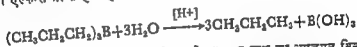
यह अभिक्रिया आजकल संश्लेषण में काफी उपयोगी सिद्ध हुई है।  
संवाहरणार्थ—

(i) जब ट्राइऐल्किल बोरेन को सारीय हाइड्रोजन पराक्साइड से आक्सीकृत कराते हैं तो प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।



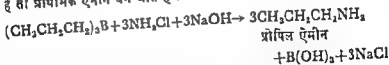
सम्पूर्ण अभिक्रिया से स्पष्ट है कि प्रोपीन में एक अणु जल का योग हो जाता है जो मारकोनीकोफ नियम के विपरीत होता है।

(ii) ट्राइऐल्किल बोरेन को जब अम्ल के जलीय विलयन से जल-अपघटित कराते हैं तो ऐल्कीन्स प्राप्त होते हैं।



इस क्रिया की विशेषता यह है कि इसमें  $C=C$  बन्ध का अपचयन बिना हाइड्रोजन और घात्विक उत्प्रेरक को प्रयोग में लाए हो जाता है।

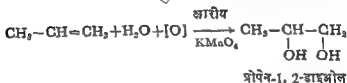
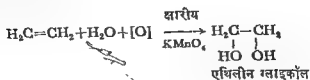
(iii) ट्राइऐल्किल बोरेन को जब बोरऐमीन के सारीय विलयन से क्रिया कराते हैं तो प्राथमिक ऐमीन बन जाते हैं।



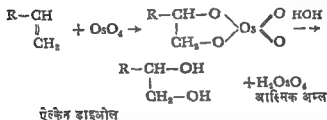
(10) हाइड्रॉक्सील वर्ग का संयोग : हाइड्रॉक्सीलीकरण (Hydroxylation) — ऐल्कीन्स ठण्डे सारीय पोटेशियम परमैंगनेट के तनु विलयन से आक्सीकृत होकर डिहाइड्रॉक्सी ऐल्कोहॉल या ऐल्कीन ग्लाइकोल बनाते हैं। इस अभिक्रिया को ऑक्सी अभिक्रिया या हाइड्रॉक्सीलीकरण कहते हैं।  $KMnO_4$  विलयन में थोड़ा सा  $Na_2CO_3$  डालने से सारीयता उत्पन्न हो जाती है। अभिक्रिया होने पर  $KMnO_4$  का रंग नष्ट हो जाता है तथा जलयोजित मैंगनीज डाइऑक्साइड का भूरा अवशेष



प्रकट होता है। इस क्रिया को 'बेयर का परमैंगनेट परीक्षण' (Baeyer's Permanganate Test) भी कहते हैं। किसी ओलिफिन में द्विवन्ध की पहचान में इस परीक्षण का उपयोग होता है। जैसे—

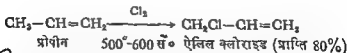


यही अभिक्रिया ओस्मियम टेट्राऑक्साइड ( $\text{OsO}_4$ ) से भी होती है।

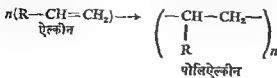


ऐल्केन डाइओल

(11) ऐल्कीन्स की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ—एथिलीन को छोड़कर अन्य सभी ऐल्कीनो में एक या एक से अधिक ऐल्किन समूह होते हैं। इन ऐल्किन समूहों की उपस्थिति के कारण ये कुछ प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ भी दर्शाती हैं। उदाहरणार्थ, जब प्रोपीन को क्लोरीन से  $500^\circ\text{--}600^\circ\text{C}$  पर अभिकृत कराया जाता है तो मैथिल समूह में प्रतिस्थापन होकर ऐलिल क्लोराइड बनता है।



(12) बहुलकीकरण (Polymerisation)—उपयुक्त उत्प्रेरकों की उपस्थिति एवं उच्च ताप व दाब पर ऐल्कीन्स का बहुलकीकरण हो जाता है।



# कुछ व्यक्तिगत सदस्य (Some Individual Members)

एथीन (Ethene) या एथिलीन (Ethylene)  $C_2H_4$

प्राप्ति स्थान (Occurrence)—यह कोयले की गैस में उपस्थित होती है एवं पेट्रोलियम के साथ पाई जाती है।

बनाने की विधियाँ—यह निम्नांकित विधियों से तैयार की जाती है—

(1) एथिल ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण (Dehydration) द्वारा—प्रयोग-शाला में एथिलीन एथिल ऐल्कोहॉल के सान्द्र  $H_2SO_4$  द्वारा  $160-170^\circ$  सें. पर निर्जलीकरण से प्राप्त की जाती है। किया दो अवस्थाओं में होती है।

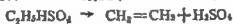
(i) लगभग  $100^\circ$  सें. पर एथिल हाइड्रोजन सल्फेट बनता है।



एथिल हाइड्रोजन

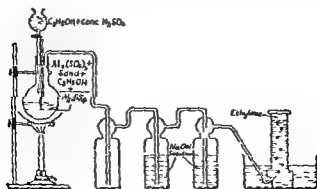
सल्फेट

(ii)  $160-170^\circ$  पर सान्द्र  $H_2SO_4$  के आधिक्य में एथिलीन प्राप्त होती है।



जो उपकरण काम में लाया जाता है, चित्र 7-1 में दिखाया गया है।

दो आयतन सान्द्र  $H_2SO_4$ , एक आयतन  $C_2H_5OH$  थोड़े  $Al_2(SO_4)_3$  के साथ एक गोल पेंदी वाले प्लास्क, जिसमें एक थर्मामीटर, एक टोटोदार कीप एवं एक निकास नली लगी होती है, में लिया जाता है।  $Al_2(SO_4)_3$  का प्रयोग भाग निर्माण को रोकने व एथिलीन की अच्छी प्राप्ति के लिए किया जाता है। निकास नली को एक रिक्त ड्रेचसेल बोतल (Drechsel bottle) से यदि एथिल ऐल्कोहॉल या ईथर निकला हो तो उन्हे द्रवित करने के लिए और बाद में दो अन्य ड्रेचसेल बोतलों

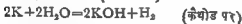
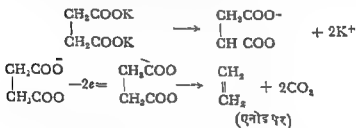


चित्र 7-1. ऐल्कोहॉल व गन्धकाम्ल से एथिलीन बनाना

से जिसमें सांद्र  $\text{NaOH}$  का विलयन ( $\text{SO}_2$  या  $\text{CO}_2$  के अवशोषण के लिए) लिया जाता है सम्मिश्रित कर दिया जाता है। अन्तिम बोटल विकास नली द्वारा जल से भरे प्रतिलोमित जार से सम्मिश्रित होती है। पनास्क की अन्वस्तुओं को लगभग  $165^\circ \text{C}$  पर गम करते हैं। फलतः  $\text{C}_2\text{H}_4$  अणुद्विजो ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  वाष्प आदि) के साथ निकलती है। शोधित एथिलीन गैस जल के हटाव की रीति से एकत्रित कर ली जाती है। जल में यह अत्यन्त अल्प घिलेय है। जब एथिलीन बनाने की गति धीमी पड़ जाती है तब बराबर आयतन  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  व सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  मिश्रण को टोटीदार बीप से फ्लास्क में धीरे-धीरे डाला जाता है इससे  $\text{C}_2\text{H}_4$  लगातार प्राप्त होती है।

नोट—यदि सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के स्थान पर मेशल  $\text{HPCl}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  या  $3^\circ\text{O}$  से  $\text{Al}_2\text{O}_3$  को उपयोग में लाएँ तो प्राप्ति में उल्लेखनीय सुधार हो जाता है और क्षाय निर्माण भी नहीं होता है।

(2) पोटेशियम या सोडियम सल्फ़िनेट के वैद्युत अपघटन (Electrolysis) द्वारा (कोल्बे विधि)—जब सांद्र पोटेशियम या सोडियम सल्फ़िनेट के जलीय विलयन का वैद्युत अपघटन होता है तो ऐनोड पर एथिलीन व  $\text{CO}_2$  का मिश्रण निकलता है व कैथोड पर  $\text{H}_2$  निकलती है।



एथिलीन बनाने की अन्य विधियाँ वे ही हैं जिन्हें ऐल्कीन्स बनाने की सामान्य विधियों के अन्तर्गत दिया गया है।

गुण भौतिक—यह एक रंगहीन, भीठी गंध वाली गैस है। जल में कम लेकिन एल्कोहॉल में अधिक विलेय है। वायु या आक्सीजन के साथ इसका मिश्रण विस्फोटक होता है।

रासायनिक—(1) दहन—वायु में यह दीप्त ज्वाला से जल कर  $\text{CO}_2$  व जल बनाती है।



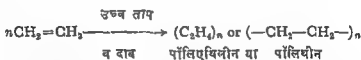
(2) योगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reactions) — एथिलीन की मुख्य योगात्मक क्रियाएँ निम्न हैं —

(i) हैलोजेनो से योग (ii) हैलोजेन अम्लों से योग (iii) सान्द्र  $H_2SO_4$  से योग (iv) हाइड्रोजन से योग (v) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से योग (vi) ओजोन से योग (vii) हाइड्रोफॉर्मिलकरण (viii) हाइड्रोबोरेनीकरण आदि ।

इन सभी अभिक्रियाओं का वर्णन ऐल्कीन्स के सामान्य रासायनिक गुणों के अन्तर्गत भी दिया जा चुका है । अध्याय के अन्त में भी विद्यार्थी कृपया पुनरावर्तन देखें ।

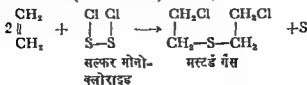
(3) बहुलकीकरण (Polymerisation) — जब एक ही यौगिक के दो या दो से अधिक सरल अणु संयुक्त होकर एक नया और अधिक जटिल अणु बनाते हैं, जिसमें कि भौतिक अणु सरल गुणित संख्या में उपस्थित होते हैं तो उस निर्मित जटिल यौगिक को बहुलक (polymer) कहते हैं और वह गुण जिसके द्वारा छोटे अणु संयुक्त होकर नया जटिल अणु (बहुलक—Polymer) बनाते हैं बहुलकीकरण कहा जाता है ।

उपयुक्त उत्प्रेरकों की उपस्थिति में तथा उच्च ताप व दाब पर जब एथिलीन का बहुलकीकरण किया जाता है तब पॉलिएथिलीन या पॉलिथीन बनता है ।



पॉलिथिलीन सन् 1933 में बनाई गई थी । आजकल इसे प्रचलित नाम एल०डी०पी०ई० (LDPE—low density polyethylene) से पुकारा जाता है । इण्डियन पेट्रोकेमिकल कॉर्पोरेशन लिमिटेड (IPCL) द्वारा बृहद मात्रा में बनाई गई एल०डी०पी०ई० का व्यापारिक नाम इन्डोथीन (indothene) है । आजकल यह उद्योग व कृषि में बहुत काम में लाई जाती है । इसकी उपयोगिता इस तथ्य से भी सिद्ध होती है कि जहाँ 1933 में यह कुछ ग्राम ही सश्लेषित की गई थी वहीं 1977 में इसका उत्पादन 1 करोड़ टन हुआ और ऐसी संभावना है कि 1980 में इसका उत्पादन  $1\frac{1}{2}$  करोड़ टन हो जाएगा ।

(4) सल्फर मोनोक्लोराइड से योग — एथिलीन सल्फर मोनोक्लोराइड से संयोग कर मस्टर्ड गैस (एक विषैली गैस) बनाती है ।



उपयोग—एथिलीन का उपयोग निम्न कार्यों में होता है—

(क) प्लास्टिकों के निर्माण के लिए ।

(ख) हरे (कच्चे) फलों के परिरक्षण (preservation) और पकाने के लिए । कच्चे फल एथिलीन में कुछ दिन अनावरण करने पर पक जाते हैं (एक भाग एथिलीन गैस 1000 भाग वायु में मिलाई जाती है) । कच्चे फल ठीक उसी प्रकार पक जाते हैं जैसे कि पेड़ों पर पकते हैं ।

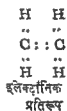
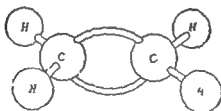
(ग) निश्चेतक (Anaesthetic) की तरह काम में आती है ।

(घ) मस्टर्ड गैस (Mustard gas) के निर्माण में प्रथम विश्व युद्ध (1914-1918) में इसका पहली बार एक विषैली गैस के रूप में प्रयोग किया गया था ।

(ङ) प्लास्टिक और विभिन्न प्रकार के विलायक जैसे प्लास्टिकॉल आदि बनाने में काम आती है ।

एथिलीन के संरचना सूत्र—एथिलीन का आणविक सूत्र  $C_2H_4$  है ।

इसके आणविक और इलेक्ट्रॉनिक प्रतिरूप नीचे दिखाए अनुसार होते हैं—

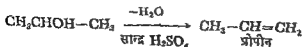
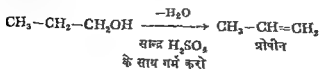


चित्र 7-2. एथिलीन का आणविक प्रतिरूप

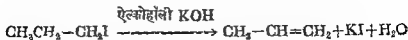
प्रोपिलीन, प्रोपीन  $C_3H_6$

बनाने की विधियाँ—(1) बृहद मात्रा में यह पेट्रोलियम के भजन से प्राप्त की जाती है ।

(2) प्रोपेनॉल या आइसोप्रोपेनॉल को साम्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर—



(3) प्रोपिल आयोडाइड को ऐल्कोहॉली KOH के साथ गर्म करने पर—

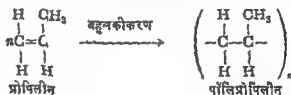


गुण : भौतिक—यह एक रमहीन गैस है जिसका क्वथनांक  $-48^\circ$  से० है। यह जल में अविलेय लेकिन ऐल्कोहॉल में अपेक्षाकृत अधिक विलेय है।

रासायनिक—इसके रासायनिक गुण ठीक उसी प्रकार हैं जैसा कि ऐल्कीन्स के सामान्य गुणों के अन्तर्गत दिए गए हैं।

उपयोग—(1) यह मुख्य तथा आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल और ग्लिसरॉल के औद्योगिक निर्माण के काम में आती है।

(2) यह कोयलीन (Koylene) के निर्माण में भी काम आती है। कोयलीन आई०पी०सी०एल० द्वारा निर्मित प्रापिलीन का व्यापारिक नाम है जो ताप प्लास्टिक (thermoplastic) के रूप में बहुत काम में लाया जाता है।



प्रयोगशाला में भुवंप्रथम यह 1954 में सश्लेषित की गई। पॉलिप्रोपिलीन का प्रयोग पिछले कुछ वर्षों में बहुत द्रुत गति से हुआ। 1958 में इसका उत्पादन 2000 टन हुआ जबकि 1977 में 30 लाख टन। 1980 में इसका उत्पादन 60 लाख टन होने की आशा है।

ब्यूटिलीन, ब्यूटीन,  $\text{C}_4\text{H}_8$

ब्यूटीन के चार समावयवी होते हैं जो सभी गैसों हैं। यह चारों ही ब्यूटीन पेट्रोलियम के भ्रजन से प्राप्त की जाती हैं। इन समावयवियों के सरचनात्मक सूत्र सारणी में दिए जा चुके हैं।

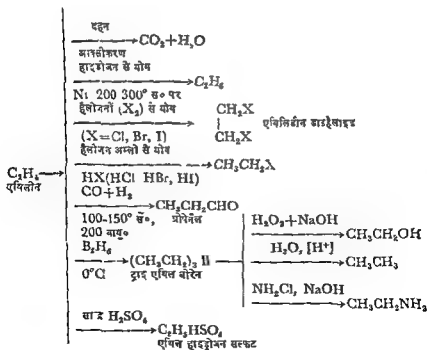
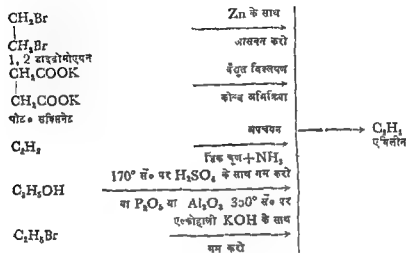
बनाने की विधि—इसके लिए ऐल्कीन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ देखो।

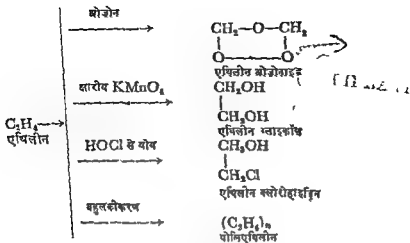
गुण—इनके रासायनिक गुण भी वही हैं जो कि ऐल्कीन्स के सामान्य गुणों के अन्तर्गत दिए गए हैं।

उपयोग—1-ब्यूटीन व 2-ब्यूटीन सेकण्डरी ब्यूटेनॉल बनाने के काम आती हैं जबकि आइसोब्यूटीन से तृतीयक ब्यूटेनॉल बनाया जाता है।

## पुनरावतन

एथिलीन के बनाने की विधियाँ—





**प्रश्न**

1. प्रयोगशाला में एथिलीन किस प्रकार बनाई जाती है ? प्रायोगिक विधि का संविस्तार वर्णन करो तथा प्रयुक्त उपकरण का स्पष्ट चित्र खींचो। एथिलीन को निम्न योगिकों में कैसे बदलोगे—

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| (अ) एथेन          | (ब) ऐसीटिलीन      |
| (स) एथिल ऐल्कोहॉल | (द) एथिल ब्रोमाइड |

2. संक्षिप्त टिप्पणी लिखो—

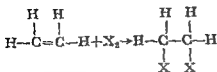
- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| (अ) प्रतिस्थापन उत्पाद  | (ब) योगात्मक उत्पाद    |
| (स) मारकोनीकोफ़ का नियम | (राज० पी०एम०टी०, 1975) |
| (द) द्विवन्ध            | (य) पराक्साइड प्रभाव   |

3. निम्नलिखित समीकरणों को पूर्ण तथा संतुलित कीजिये—

- (अ)  $CH_2=CH_2 + KMnO_4 \xrightarrow{\Delta}$
- (ब) प्रोपीन +  $Br_2 \longrightarrow$
- (स) 1-ब्यूटीन +  $HOCl \longrightarrow$
- (द) एथिलीन +  $H_2SO_4 \xrightarrow{\text{पराक्साइड}}$
- (य) प्रोपीन +  $HI \xrightarrow{\text{पराक्साइड}}$
- (र) प्रोपीन +  $HCl \xrightarrow{\text{ठण्डा व अनु KMnO}_4}$
- (न)  $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{पराक्साइड}}$
- (व) प्रोपीन +  $HBr \longrightarrow$



4. यदि एथोन और हैलोजेन की अभिक्रिया निम्न प्रकार होती हो—



जहाँ  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  या  $\text{I}$

तो बन्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से बताओ कि कौनसा हैलोजेन योगात्मक अभिक्रिया देगा और कौनसा नहीं ?

संकेत—इन अभिक्रियाओं में एक  $\text{C}=\text{C}$  बन्ध व एक  $\text{X}-\text{X}$  बन्ध टूटता है तथा एक  $\text{C}-\text{C}$  बन्ध व दो  $\text{C}-\text{X}$  बन्ध नये बनते हैं।

फ्लोरीनीकरण की अभिक्रिया की  $\Delta H = -130.2$  कि०कै०, क्लोरीनीकरण में  $\Delta H = -40.8$  कि०कै०, ब्रोमीनीकरण में  $\Delta H = -26.7$  कि०कै० और आयोडीनीकरण में  $\Delta H = -2.7$  कि०कै०। चूँकि फ्लोरीनीकरण में काफी ऊर्जा निकलती है जो  $\text{C}-\text{C}$  और  $\text{C}-\text{H}$  बन्ध का भी तोड़ देती है, अतः यह क्रिया सम्भव नहीं। क्लोरीनीकरण और ब्रोमीनीकरण संभव है। आयोडीनीकरण में काफी कम ऊर्जा निकलती है अतः यह एक सीमावर्ती उदाहरण है।

5. एक हाइड्रोकार्बन  $\text{C}_4\text{H}_8$ , उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण करने पर नॉर्मल ब्यूटेन बनाता है तथा  $\text{HBr}$  से अभिक्रिया कर एक अन्वय योगिक बनाता है जो सिल्वर हाइड्राक्साइड के साथ अभिकृत करने पर एक ऐल्कोहॉल उत्पन्न करता है। इस प्रकार उत्पन्न ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण करने पर बौटोन बनाता है। हाइड्रोकार्बन की दो सम्भावित संरचनाएँ क्या हैं ? उपर्युक्त सभी अभिक्रियाओं को लिखिए।

[उत्तर 1-ब्यूटेन या 2-ब्यूटेन]

6. (अ) ऐल्कीनी में युग्म-बन्ध की उपस्थिति को किस प्रकार निर्धारित करोगे ? सम्भावित अभिक्रियाएँ लिखिए।

(ब) 'ओजोनी-अपघटन' क्या है ? दो योगिकों A तथा B का ओजोनी-अपघटन करने पर A ऐसीटोन तथा फार्मल्लिहाइड बनाता है जब कि B केवल ऐसेटैल्डिहाइड देता है। A तथा B के नाम लिखिए तथा उपर्युक्त अभिक्रियाओं के समीकरण दीजिए।

[उत्तर A :  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ , 2-मेथिल प्रोपीन;

B :  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ , 2-ब्यूटेन]

7. (अ) आपको एक बिना लेबल' लगा गैस सिलिण्डर दिया गया है जिसमें एथेन या एथिलीन है। रासायनिक समीकरणों की सहायता से समझाइए कि आप गैस की पहचान किस प्रकार करेंगे ?

(ब) नॉर्मल ताप व दाब पर 10 लिटर एथिलीन प्राप्त करने के लिए एथिल ऐल्कोहॉल की कितनी मात्रा की निर्जलीकृत करना होगा (100% प्राप्ति मान कर)।

[उत्तर 20.5 ग्राम]

8. समावयवी व्यूटिलीनो के संरचना सूत्र तथा आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखिए। इसके अतिरिक्त उनको संश्लेषित करने की विधियों का वर्णन कीजिए। उनके ओजोनी-अपघटन के फलस्वरूप बनने वाले उत्पादों के नाम लिखिए।

[उत्तर—व्यूटिलीनो के नामों के लिए देखो सारणी 7.1, 1-व्यूटीन ओजोनी-अपघटन करने पर  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  और  $\text{HCHO}$  बनाएगी। 2-व्यूटीन (दोनों ही समपक्ष व विपक्ष) केवल ऐसेटऐलिडहाइड बनाती है। 2-मेथिल प्रोपीन ओजोनी-अपघटन करने पर ऐसीटोन तथा फॉर्मऐलिडहाइड बनावेगी।]

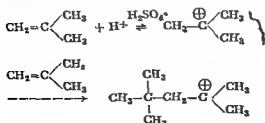
9. निम्नलिखित अभिक्रियाओं की विस्तृत क्रिया विधि लिखिए :—

(i) आयनिक माध्यम में ब्रोमीन की एथिलीन के साथ अभिक्रिया।

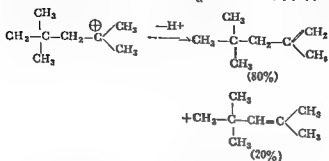
(ii) परॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में  $\text{HBr}$  की प्रोपीन के साथ योगात्मक अभिक्रिया।

\*(iii) गन्धक का अम्ल उत्प्रेरित आइसो-व्यूटीन की आइसो-व्यूटीन के साथ योगात्मक अभिक्रिया। (राज० प्रथम वर्ष टी.डी.सी., 1976)

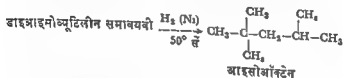
\*संकेत (iii)-आइसोव्यूटीन और आइसोव्यूटिलीन एक ही पदार्थ के दो नाम हैं। सल्फ्यूरिक अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में इनके दो अणु मिलकर बहुलकीकृत हो जाते हैं और डाइआइसोव्यूटिलीन बनाते हैं। अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार है :—



अन्तिम प्राप्त कार्बोनियम आयन से प्रोटान का विलोपन दो प्रकार से होता है और दो प्रकार के समावयवी डाइआइसोब्यूटिलीन का मिश्रण बन जाता है।



ये दोनों ही समावयवी निकल की उपस्थिति और 50° से. पर हाइड्रोजनीकृत हाकर 2, 2, 4-ट्राइमेथिल पेन्टेन या आइसोऑक्टेन बनाते हैं।



10 उचित उदाहरणों की सहायता से निम्नलिखित को समझाइए :—

(i) इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया

(ii) पराँवसाइड प्रभाव

(iii) ओजोनीकरण।

11 (अ) न्यूक्लिओफिल का अर्थ समझाइए। चार न्यूक्लिओफिल का उदाहरण दीजिए जो ऐसिटऐलिडहाइड से क्रिया करते हों। रासायनिक क्रिया भी लिखिए।

(ब) इलेक्ट्रोफिल की व्याख्या कीजिए। HCl प्रोपिलीन से क्रिया करके 1-प्रोपेनोप्रोपेन नहीं बनाता और आइसोप्रोपिल क्लोराइड बनाता है। इस अभिक्रिया की त्रिधाविधि समझाइए।

(स) क्या होता है जबकि HBr प्रोपिलीन से पराँवसाइड की अनुपस्थिति तथा उपस्थिति में अभिक्रिया करता है ?

(राज० पी०एम०टी०, 1976)

12. (अ) टिप्पणियाँ लिखिए —

(i) हाइड्रोफार्मिलकरण (ii) हाइड्रोबोरेनीकरण

(ब) प्रोपीन से प्रारम्भ करके आप कैसे प्राप्त करेंगे

(i) ऐनिल क्लोराइड (ii) प्रोपेन-1,2-डाइओल

(iii) 2-आमोडो प्रोपेन

13 प्रयोगशाला में शुद्ध एथीन किस प्रकार बनाई जाती है ? यह निम्न-लिखित से कैसे क्रिया करती है :—

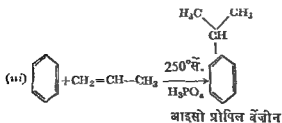
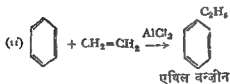
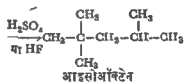
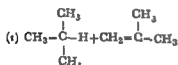
- (i) ब्रोमीन (ii) हाइपोक्लोरास अम्ल, (iii) सल्फर मोनोक्लोराइड, (iv) डाइबोरेन, (v) ओजोन, (vi) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड ?

(राज० टी०टी०सी० प्रथम वर्ष 1974)

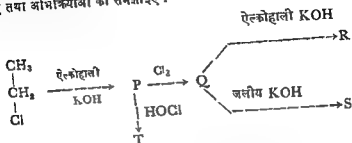
14. क्या होता है जबकि :—

- (i) आइसोब्यूटिलीन सल्फ्यूरिक अम्ल या HF की उपस्थिति में आइसोब्यूटेन से क्रिया करती है ।  
(ii) एथिलीन ऐनुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में दाब पर बेंजीन से अभिक्रिया करती है ।  
(iii) प्रोपीन उष्ण दाब व ताप पर बेंजीन से अभिक्रिया करती है ।

उत्तर—



15 (ब) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में P, Q, R, S और T को पहचानिए तथा अभिक्रियाओं को समझाएं.—



(राज० पी०एम०टी०, 1977)

(ब) निम्नलिखित पर सक्षिप्त टिप्पणी समझाकर लिखिए.—

(i) मार्कोनीकोफ नियम तथा मार्कोनीकाफ के विरोध में योग अभिक्रिया।  
(राज० पी०एम०टी०, 1977)

(ii) इलेक्ट्रॉन स्नेही योग अभिक्रिया।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) एक कार्बनिक द्रव्य (A), जिसमें C, H और O उपस्थित हैं, जिसका बूझा 78° से० है, जिसमें अच्छी गंध आती है, सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर एक गैसीय उत्पाद (B) देता है, जिसका सरल सूत्र  $\text{CH}_2$  है। II क्रोमीन जल व क्षारीय  $\text{KMnO}_4$  विलयन को रंगहीन कर देता है और निकल के मूल्य कणों एवं उच्च दाब पर उसका एक अणु हाइड्रोजन के एक अणु से संयोग करता है। पदार्थ A व B को पहचानो।

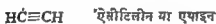
(आई० आई० टी० प्रवेश प्रतियोगिता, 1979)

[उत्तर  $\text{A} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{B} = \text{C}_2\text{H}_4$ ]

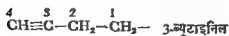
## ऐल्काइन्स (Alkynes)

त्रिबन्ध युक्त असंतृप्त एलिफैटिक हाइड्रोकार्बनों को ऐसीटिलीन्स या ऐल्काइन्स बोलते हैं। त्रिबन्ध को "ऐसीटिलीनी बन्ध" भी बोलते हैं। ऐल्काइन्स सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n-2}$  वाले यौगिकों की सजातीय श्रेणी बनाते हैं। ऐसीटिलीन इस श्रेणी का प्रथम और प्रमुख सदस्य है।

इस श्रेणी के प्रथम कुछ सजातीयों के सूत्र व नाम नीचे दिए गए हैं :—

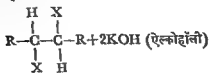


ऐल्काइनिल मूलक (Alkynyl Radical)—जब ऐल्काइन के अणु में से एक हाइड्रोजन परमाणु निकाल लिया जाता है तो ऐल्काइनिल मूलक बनता है। जिस कार्बन परमाणु पर मुक्त मयोजकता होती है, श्रृंखला का अन्त उसी कार्बन परमाणु से प्रारम्भ किया जाता है। कुछ प्रमुख ऐल्काइनिल मूलकों के नाम व सूत्र नीचे दिए गए हैं :—

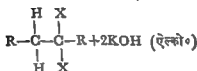
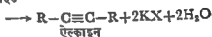


ऐल्काइन्स बनाने की सामान्य विधियाँ—इनके बनाने की कुछ मुख्य सामान्य विधियाँ अप्रकृत हैं :—

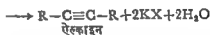
(1) मूलाभ या जेम डाइहालाइड के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण द्वारा—जब डाइहालाइड्स की ऐल्कोहॉली KOH के आधिक्य से अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐल्काइन्स बनती हैं।



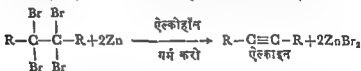
मूलाभ डाइहालाइड



जेम डाइहालाइड



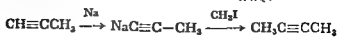
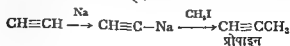
(2) टेट्राहालो ऐल्केन्स के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण से—जब किसी ऐसे टेट्राहालो ऐल्केन, जिसके निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर दो-दो हैलोजेन परमाणु संयुक्त हों, को जिक और ऐल्कोहॉल के साथ गर्म करते हैं तो ऐल्काइन बनती हैं।



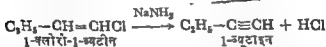
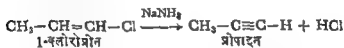
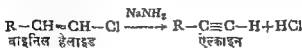
(3) डाइब्रोमो ऐल्कीन्स के विब्रोमीनीकरण द्वारा—डाइब्रोमो ऐल्कीन्स की जब घातविक जिक और ऐल्कोहॉल के साथ क्रिया कराते हैं तो ऐल्कीन्स बनती हैं।



(4) ऐसीटिलीन्स के ऐल्किलीकरण द्वारा—यह विधि ऐसीटिलीन के उच्च सजात बनाने के लिए एक अच्छी विधि है। इस विधि में पहले ऐल्काइन की द्रव अमोनिया में घुले हुए सोडियम धातु से अभिक्रिया कराते हैं और फिर ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया कराई जाती है।



(5) वाइनिल हैलाइडो के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण से—वाइनिल हैलाइड को जब किसी प्रबल क्षार जैसे सोडामाइड के साथ गर्म करते हैं तो उसका विहाइड्रो-हैलोजेनीकरण हो जाता है और ऐल्काइन बन जाती है। इस अभिक्रिया की उपयोगिता यह है कि किसी कार्बन-कार्बन द्विवन्ध वाले यौगिक को कार्बन-कार्बन त्रिवन्ध वाले यौगिक में परिवर्तित किया जा सकता है। उदाहरणार्थ—



सामान्य गुण : भौतिक—भौतिक गुणों में ऐल्काइन्स, ऐल्कीन्स और ऐल्केन्स के समान होती हैं तथापि इनके बबलनाक तथा जल में विलेयता अपेक्षाकृत अधिक होती है। इस श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य गैसें हैं। प्रथम तीन सदस्यों व उनके सभी समावयवियों के बबलनाक व द्रवणांक सारणी 8 I में दिए गए हैं।

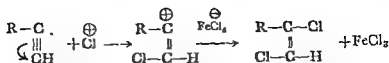
सारणी 8 I. ऐल्काइन्स के कुछ भौतिक गुण

यौगिक	बबलनाक (°सें०)	द्रवणांक (°सें०)
एथाइन या ऐसीटिलीन	—83	—181'8
प्रोपाइन	—23'2	—101'5
1-ब्यूटाइन	+8'6	—122
2-ब्यूटाइन	+26'7	—24

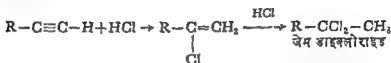
रासायनिक—बहुत से गुणों में ऐल्काइन्स ऐल्कीन्स के समान होती हैं। इसका कारण यह है कि दोनों में विस्थानित  $\pi$  इलेक्ट्रॉन निकाय होते हैं। न्यूक्लि-ओफिलिक प्रकृति के कारण ये इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मकों के साथ योगात्मक यौगिक बनाते हैं। इन क्रियाओं में त्रिवन्ध दो एक-संयोजक परमाणुओं या परमाणुओं के समूह के जुड़ने से पहले द्विवन्ध में परिवर्तित हो जाता है। दो एक-संयोजक परमाणु



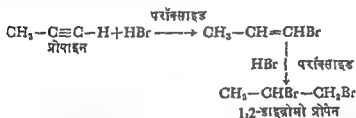




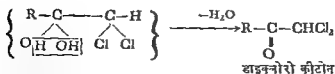
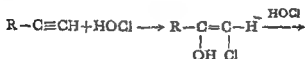
(2) हैलोजेन अम्लों से योग—एल्काइन्स हैलोजेन अम्लों से क्रिया कर जेम डाइहालाइड बनाती हैं। क्रिया मारकोनीकोफ के नियमानुसार (देखो अध्याय 7) होती है।



परॉक्साइड की उपस्थिति में ऐल्काइन्स जब  $\text{HBr}$  से क्रिया करती हैं तो अपसामान्य योग होता है और मूलानुसार डाइहालाइड बनाती हैं। परॉक्साइड प्रभाव की क्रियाविधि के लिए अध्याय 7 देखिए।

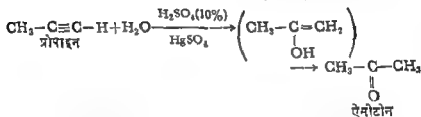
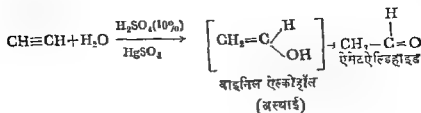


(3) हाइपोहैलस अम्नों से योग—खनिज अम्नों की उपस्थिति में हाइपो-हैलस अम्न ऐल्काइन्स से योग कर योगात्मक यौगिक बनाते हैं। क्रिया मारकोनीकोफ नियमानुसार होती है। उदाहरणार्थ

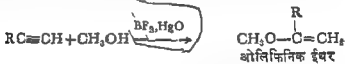


(3) जल से योग (जल-योजन)—जब किसी ऐल्काइन को मशूर्रिक सल्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में तनु  $H_2SO_4$  (10%) विलयन में  $70-100^\circ$  से० पर प्रवाहित करते हैं तो जल का एक अणु जुड़ जाता है और कार्बोनिन यौगिक बन

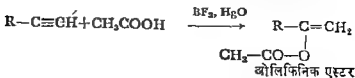
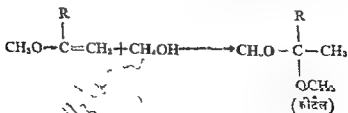
जाते हैं। ऐसीटिलीन से ऐसेटऐलिडहाइड बनता है एवं उच्च ऐल्काइन से कीटोन्स प्राप्त होते हैं।



(4) ऐल्कोहॉल और ग्रम्लो से योग—सामान्य परिस्थितियों में ऐल्कोहॉल और कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्काइन्स से अभिक्रिया नहीं करते, लेकिन  $\text{BF}_3$  और  $\text{H}_2\text{O}$  की उपस्थिति में सरसता से अभिक्रिया करते हैं। ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया से ओलिफिनिक ईथर बनते हैं जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल से ओलिफिनिक एस्टर बनते हैं। क्रियाएँ मारकोनीकोफ नियम के अनुसार होती हैं।



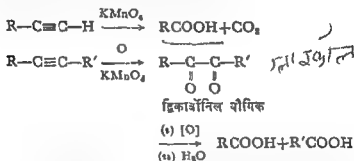
यह क्रिया धार की उपस्थिति में इसी पद तक होती है अथवा  $\text{CH}_3\text{OH}$  का एक अणु और जुड़ जाता है और एक सतृप्त योगिक (कीटल) बन जाता है।



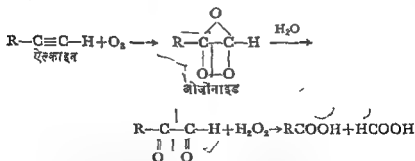
(5) हाइड्रोजन से योग—एल्काइन्स हाइड्रोजन से संयोग कर पहले ऐल्कीन्स और बाद में ऐल्केन्स में परिवर्तित हो जाती हैं। प्लैडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में किया ऐल्कीन्स पर ही समाप्त हो जाती है।



(6) क्षारीय पोटेंशियम परमैंगनेट से अभिक्रिया—एल्काइन्स का त्रिवन्ध्र जलीय  $\text{KMnO}_4$  से शीघ्रता से किया कर द्विकार्बोनिल यौगिक बनाता है जो ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्लों में परिवर्तित हो जाता है।



(7) ओजोन से क्रिया—एल्काइन्स पहले ओजोन से संयोग कर ओजोनाइड बनाती हैं जो खनिज अम्लों की उपस्थिति में जल-अपघटित होकर डाइकीटोन बनाते हैं। डाइकीटोन्स अभिक्रिया में उत्पन्न  $\text{H}_2\text{O}_2$  में ऑक्सीकृत होकर अम्ल बनाते हैं।

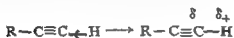


(8) दहन—अन्य हाइड्रोकार्बनों की भांति ऐल्काइन्स भी वायु और ऑक्सीजन की उपस्थिति में जल कर  $\text{CO}_2$  और जल बनाती हैं।

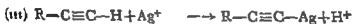
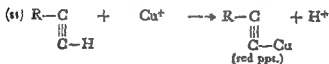


(9) अन्तस्थ ऐसीटिलीनों (Terminal Acetylenes) के अम्लीय गुण—अन्तस्थ ऐसीटिलीन्स वे ऐसीटिलीन्स हैं जिनमें त्रिवन्ध्र कार्बन श्रृंखला के एक सिरे पर

उपस्थित होता है अर्थात् सिरे वाले त्रिवन्ध गुक्त कार्बन परमाणु पर एक हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा रहता है। उदाहरणार्थ,  $R-C\equiv C-H$  एक अन्तस्थ ऐसीटिलीन है। ऐसी ऐसीटिलीन अम्लीय प्रकृति की होती है। यह गुण ऐल्काइन में ऐसीटिलीनी कार्बन के  $sp$  संकरण की अवस्था में रहने के कारण होता है। यह तुम अध्याय 2 में पढ़ ही चुके हो कि यदि बन्ध में  $s$  लक्षण अधिक होता है तो विद्युत्-ऋणता भी अधिक होती है अर्थात् इलेक्ट्रॉन न्यूक्लियस के चतुर्ने ही अधिक समीप रहते हैं। इसके फलस्वरूप बन्ध का इलेक्ट्रॉन युग्म हाइड्रोजन की अपेक्षा कार्बन के अधिक समीप होगा जिससे  $\equiv C-H$  बन्ध का ध्रुवीकरण हो जावेगा और कार्बन पर आंशिक ऋणावेश व हाइड्रोजन पर आंशिक धनावेश आ जावेगा।



इस प्रकार जब किसी भी अन्तस्थ ऐसीटिलीन को सोडामाइड, अमोनियमम क्यूप्रस क्लोराइड और सिल्वर नाइट्रेट विलयन में प्रवाहित करते हैं तो सोडियम ऐल्काइनाइड, कॉपर ऐल्काइनाइड (लाल अवक्षेप) और सिल्वर ऐल्काइनाइड (श्वेत अवक्षेप) प्राप्त होते हैं।

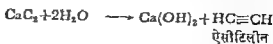


कुछ व्यक्तिगत सरस्य

ऐसीटिलीन (Acetylene) या एथाइन (Ethyne),  $C_2H_2$

बनाने की विधियाँ यह निम्नांकित विधियों से तैयार की जाती हैं—

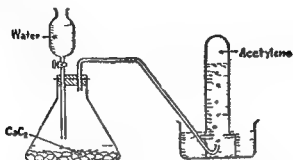
(1) कैल्सियम कार्बाइड और जल की अभिक्रिया द्वारा—जब जल कैल्सियम कार्बाइड में निया करता है, तो ऐसीटिलीन प्राप्त होती है।



ऐसीटिलीन बनाने में प्रयुक्त आरेख (diagram) चित्र 8.1 में दिखाया गया है। एकव फनास्क में लिए गए चूर्णित  $CaC_2$  पर बिन्दुपाती बीप (dropping funnel) से जल डाला जाता है। इस प्रकार निकनी गैस को जल के हटाव को

## एल्काइन्स

विधि से एकत्रित कर लेते हैं क्योंकि यह वायु के साथ विस्फोटक मिश्रण बनाता है अतः कभी कभी यदि प्लास्क की वायु तेल गैस से प्रतिस्थापित कर दी जाय, तो यह लाभप्रद रहता है।



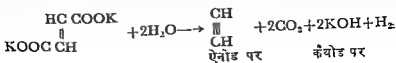
चित्र 8.1 कैल्सियम कार्बाइड से ऐसीटिलीन बनाना

$\text{CaC}_2$  से तैयार की गई ऐसीटिलीन सूक्ष्मांश में फास्फिन ( $\text{PH}_3$ ) हाइड्रोजन सल्फाइड ( $\text{H}_2\text{S}$ ), आर्सेन ( $\text{AsH}_3$ ) अमोनिया ( $\text{NH}_3$ ) आदि की अशुद्धियाँ रखती है। तकनीकी कार्यों के लिए आवश्यक ऐसीटिलीन आरम्भ में जल माजन (scrubbing with water) द्वारा इन अशुद्धियों से मुक्त की जाती है। इस प्रक्रम से अधिकांश अशुद्धियाँ हट जाती हैं और अधिक शोधन के लिए यह अम्लीय  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  विलयन के माजको (scrubbers) में प्रवाहित की जाती है। इस अभिक्रिया में  $\text{PH}_3$  अवाष्पशील फास्फोरिक अम्ल में (उपचयन द्वारा) बदल जाती है  $\text{NH}_3$  अम्ल द्वारा उदासीन हो जाती है और  $\text{AsH}_3$  आर्सेनियस सल्फाइड के रूप में अवक्षेपित हो जाती है।

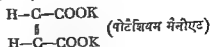
क्योंकि  $\text{CaC}_2$  विद्युत भट्टी में कोक और  $\text{CaO}$  के मिश्रण को  $2500-3000^\circ\text{C}$  से अधिक गर्म करने से आसानी से प्राप्त होता है अतः उपरोक्त विधि व्यापारिक निर्माण में अनुप्रयोजित होती है।



(2) मलेइक (Maleic) अम्ल या फ्यूमरिक (Fumaric) अम्ल के Na या K लवणों के वज्रुन अपघटन द्वारा—जब फ्यूमरिक अम्ल के K लवण का वज्रुत अपघटन करते हैं तो ऐसीटिलीन और  $\text{CO}_2$  ऐनोड पर तथा K कैथोड पर मुक्त होते हैं।

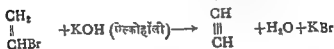
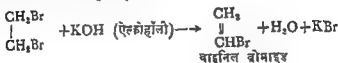


इसी प्रकार Na या K मैलीएट के साथ भी अभिक्रियाएँ होती हैं।

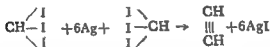


इस अभिक्रिया की क्रियाविधि पहले दी जा चुकी है।

(3) एथिलोन ब्रोमाइड पर ऐल्कोहॉली KOH विलयन की क्रिया द्वारा—  
यह अभिक्रिया दो पदों में होती है।

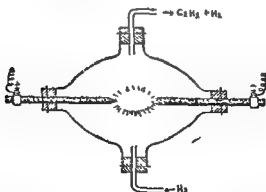


(4) आयोडोफॉर्म की रजत चूर्ण के साथ गर्म करने पर—



आयोडोफॉर्म

(5) तत्वों से संश्लेषण (Synthesis from its Elements)—हाइड्रोजन के वानावरण में दो कार्बन इलेक्ट्रोड्स के बीच विद्युत्-आक पैदा करने से यह गैस अपने तत्वों से संश्लिष्ट की जा सकती है। ताप लगभग  $2500^\circ$  से. रखा जाता है। प्राप्ति बहुत कम होती है (देखो चित्र 8.2)।



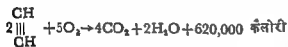
चित्र 8.2. ऐसीटिलीन का संश्लेषण

गुण : भौतिक—शोधित अवस्था में कुछ-कुछ मीठी गंध वाली या रंगहीन गैस है। ऐसीटिलीन ज्वालाकी की बुरी गंध का कारण इसमें उपस्थित फॉस्फिन है।

वायु मे यह घूमिल ज्वाला के साथ जलती है। कम ताप और अधिक दाब पर यह रगहीन द्रव मे द्रवीभूत हो जाती है। द्रवित ऐसीटिलीन अत्यन्त विस्फोटक होती है अत यह सरलता से परिवहन (transport) नहीं की जा सकती। अधिक दाब पर एकत्रित ऐसीटिलीन का कार्बन और हाइड्रोजन मे विस्फोटन हो जाता है ( $H-C\equiv C-H \rightarrow 2C + H_2$ )। इसके विपरीत यदि अधिक दाब पर इसे ऐसीटोन के साथ एकत्रित किया जाय, तो विस्फोटन नहीं होता। ऐसीटोन अपने आयतन की 25 गुणित ऐसीटिलीन,  $15^\circ$  सें० और सामान्य दाब पर, अवशोषित करता है। अतः दाब की वृद्धि के साथ ऐसीटोन मे ऐसीटिलीन भी अधिक घुलनी। उदाहरणार्थ, 12 वायुमंडल दाब पर ऐसीटोन अपने आयतन की  $12 \times 15 = 300$  गुणित ऐसीटिलीन शोषित करेगा। गैस के इस गुण (ऐसीटोन मे विलेयता) के कारण ही इसे अधिक दाब पर, इस्पात के सिलिण्डरो मे जो कि संपीडित (compressed) कोयले की घूल के गुटको (briquettes) (जो कि पर्याप्त मात्रा मे ऐसीटोन से भीगे होते हैं) से भरे होते हैं, इकट्ठा करने मे प्रयुक्त होता है। व्यापारिक कार्यों के लिए इस प्रकार एकत्रित  $C_2H_2$  दाब कम करते ही निकलने लगती है।

**रासायनिक—**त्रिवन्ध की उपस्थिति के कारण यह एथिलीन ( $C_2H_4$ ) से अधिक असंतृप्त है एवं दो या चार एक-संयोजक परमाणुओं या उनके समूहों से योगात्मक-उत्पाद बनाती है। ऐल्काइन्स मे ऐल्कीन्स की भांति इलेक्ट्रोफिलिक योग होता है। क्रियाविधि उसी प्रकार है जैसा कि ऐल्कीन्स के अन्तर्गत दी गई है।

(1) ऑक्सीजन मे बहन— $C_2H_2$  एवं  $O_2$  का मिश्रण, निश्चित अनुपात मे अति तीव्र ज्वाला के साथ जलता है और  $CO_2$  तथा  $H_2O$  क्रियाफल बनते हैं।



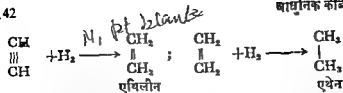
यह ज्वाला “ऑक्सी-ऐसीटिलीन ज्वाला” कही जाती है। इस ज्वाला का ताप लगभग  $3500^\circ$  सें० होता है। इस ताप पर लगभग सभी वस्तुएँ द्रवित हो जाती हैं। साधारणतया उद्योग मे काम मे आने वाली एक प्रकार की ऑक्सी ऐसीटिलीन टार्च सलग्न चित्र 8 3 मे दिखाई गई है।

(2) हाइड्रोजन के साथ धोग—निकल या प्लैटिनम बर्नर के बरीक चूण आदि उत्प्रेरकों की उपस्थिति मे कक्ष ताप पर ही यह  $H_2$  से संयोग कर एथेन बनाती है। अभिक्रिया दो पदो मे होती है।

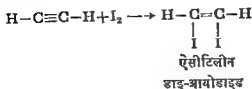


चित्र 8 2. ऑक्सी-ऐसीटिलीन टार्च

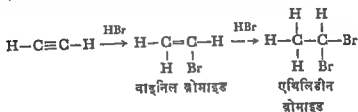




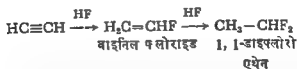
(ग) एथिल ऐल्कोहॉल के विलयन में आयोडीन ऐसीटिलीन से युक्त होकर डाइ-आयोडाइड बनाती है।



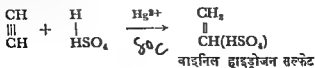
(4) हैलोजेन अम्लों से योग—यह HF, HCl, (CuCl<sub>2</sub> या HgCl<sub>2</sub> उत्प्रेरक की उपस्थिति में) HBr व HI से संयोग कर पहले वाइनिल हैलाइड और बाद में ऐथिलीडीन हैलाइड बनाती है। अभिक्रिया दो पदों में होती है एवं योगज-योगिक मारकोनीकोफ नियमानुसार बनता है। (क्रियाविधि का वर्णन ऐल्कीन्स के अध्याय में किया गया है)। क्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है : HI > HBr > HCl > HF। उदाहरणार्थ, HBr से संयुक्त होकर ऐसीटिलीन पहले वाइनिल-ब्रोमाइड और बाद में ऐथिलीडीन ब्रोमाइड बनाती है।

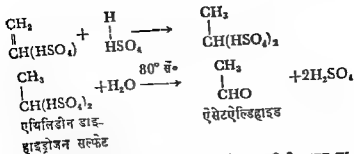


ऐसीटिलीन अनारंज हाइड्रोजन फ्लोराइड से क्रिया कर वाइनिल फ्लोराइड और अन्त में 1, 1-डाइफ्लोरो एथेन बनाती है।

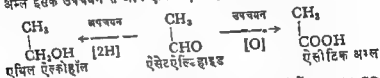


(5) जल से योग—मर्क्यूरिक सल्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में जब तनु H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> के विलयन में 80° से० पर ऐसीटिलीन प्रवाहित की जाती है तो जल का एक अणु इसमें जुड़ जाता है और ऐसेटऐलिडहाइड बनता है। योग मारकोनीकोफ नियमानुसार होता है।

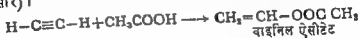




ऐसीटिलीन का ऐसेटऐलिडहाइड में परिवर्तन तकनीकी महत्व का है, क्योंकि महत्वपूर्ण यौगिकों के निर्माण के लिए यह आरम्भिक पदार्थ है। उदाहरणार्थ—ऐसीटिक अम्ल इसके अपचयन से और एथिल ऐल्कोहॉल इसके अपचयन से बनते हैं।



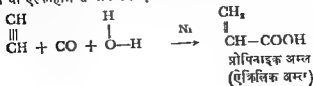
(6) ऐसीटिक अम्ल के साथ योग—जब  $\text{C}_2\text{H}_2$  को  $80^\circ \text{ से.}$  पर  $\text{HgSO}_4$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में  $\text{CH}_3\text{COOH}$  में प्रवाहित करते हैं, तो वाइनिल ऐसीटेट और एथिलिडीन ऐसीटेट प्राप्त होते हैं। अभिक्रिया दो पदों में होती है (मारकोनीकोफ़ के नियमानुसार)।



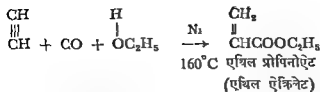
(7) हाइड्रोजन साइआनाइड से योग—ऐसीटिक अम्ल की भांति  $\text{HCN}$  भी ऐसीटिलीन से योग कर वाइनिल साइआनाइड बनाता है।



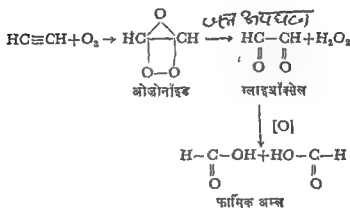
(8) कार्बोनिलीकरण—(कार्बन मोनाक्साइड और जल अथवा ऐल्कोहॉल का योग)—ऐसीटिलीन निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बन मोनाक्साइड और जल या ऐल्कोहॉल से योग पर ऐक्रिलिक अम्ल या उसका एस्टर बनाती है।



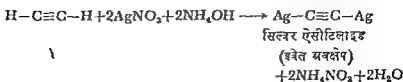
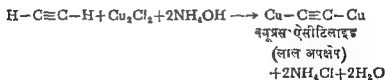
*Handwritten signature*



(9) ओजोन से योग—यह  $\text{O}_3$  के एक अणु से युक्त होकर ओजोनॉइड बनाती है। ओजोनॉइड जल-अपघटन से ग्लाइऑक्सेल बनाती है जो कि अभिक्रिया में ही निर्मित  $\text{H}_2\text{O}_2$  से कार्मिक अम्ल में उपचित हो जाता है।

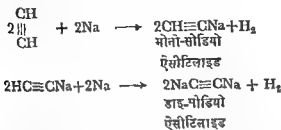


(10) ऐसीटिलाइडो का बनाना—(क) जब  $\text{C}_2\text{H}_2$  को अमोनियामय  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  या  $\text{AgNO}_3$  के विलयन में प्रवाहित करते हैं, तो सगत ऐसीटिलाइडो का अवक्षेपण होता है।



ये ऐसीटिलाइड निर्जल (शुष्क) अवस्था में गर्म किए जाने या आहत होने पर अत्यन्त विस्फोटक होते हैं।

(घ) जब  $C_2H_2$  गैस को गर्म  $Na$  पर प्रवाहित करते हैं, तो पहले मोनो और बाद में डाइ-मोडियो-ऐसीटिलाइड प्राप्त होते हैं।

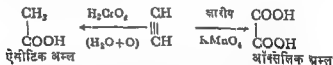


सोडियम ऐसीटिलाइड ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर उच्च सजात बनाता है।

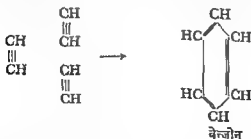


यह ऐसीटिलीन गैस का विलयन गुण है कि त्रिवन्ध  $C$ -परमाणु से संलग्न हाइड्रोजन अम्लीय स्वभाव की होती है और धातुओं से प्रतिस्थापित हो जाती है (एल्कीन्स से असमानता)।

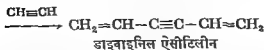
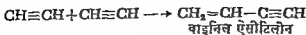
(11) उपचयन—क्षारीय  $KMnO_4$  इसे ऑक्सेलिक अम्ल में तथा क्रोमिक अम्ल ( $H_2CrO_4$ ) इसे ऐसीटिक अम्ल में उपचित करता है।



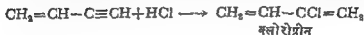
(12) बहुलकीकरण (Polymerisation)—ऐसीटिलीन को जब  $600^\circ$  से. पर लाल गर्म लोहे या क्वार्ट्ज की नली में प्रवाहित किया जाता है, तो यह बेन्जीन में बहुलकीकृत हो जाती है।  $C_2H_2$  के तीन अणु संयुक्त होकर बेन्जीन, जो एक महत्वपूर्ण वनीय संरचना है, इसका एक अणु बनाते हैं।



जब ऐसीटिलीन को अमोनियम क्लोराइड मिश्रित क्यूप्रस क्लोराइड के विलयन में प्रवाहित किया जाता है तो पहले वाइनिल ऐसीटिलीन और बाद में डाइ वाइनिल ऐसीटिलीन बनती है।

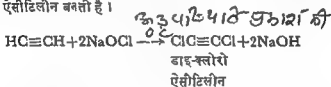


वाइनिल ऐसीटिलीन हाइड्रोजन क्लोराइड से क्रिया कर क्लोरोप्रिन बनाती है जो शीघ्र ही बहुलकीकृत होकर एक रबड़ जैसा पदार्थ, निओप्रिन बनाती है।



### (13) ऐसीटिलीन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ .

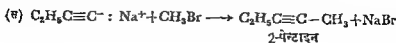
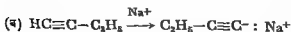
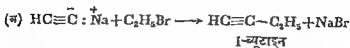
यदि उचित परिस्थितियाँ रखी जाएँ, तो ऐसीटिलीन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दिखाती है। वायु और प्रकाश की अनुपस्थिति में  $0^\circ$  से  $0^\circ$  पर सोडियम हाइपोक्लोराइट विलयन में से जब ऐसीटिलीन प्रवाहित की जाती है, तब ऐसीटिलीन के हाइड्रोजन परमाणुओं का क्लोरीन के परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है और डाइक्लोरो ऐसीटिलीन बनती है।



इसी प्रकार यदि द्रवित अमोनिया में बने आयोडीन के विलयन में ऐसीटिलीन प्रवाहित की जाए तो डाइआयोडो ऐसीटिलीन बनता है।



केवल वे ऐल्काइन्स ही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दर्शाते हैं जिनके अन्त में  $\equiv\text{CH}$  होता है (देखो भारी धातु ऐसीटिलाइड और ऐल्कली ऐसीटिलाइड का बनना)।



2-पेन्टाइन कोई प्रतिस्थापन अभिक्रिया नहीं दिखाती क्योंकि उसमें कोई अन्तिम  $\equiv\text{CH}$  समूह नहीं है।

उपयोग—ऐसीटिलीन निम्न कार्यों में उपयोग में आती है :

(1) लैम्पों तथा घरों में रोशनी के काम में आती है।

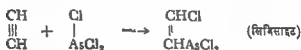
(2) ऑक्सी-ऐसीटिलीन ज्वाला के रूप में यह धातुओं को काटने और जोड़ने के काम में लाई जाती है।

(3) सीमित वायु में जलाकर नैम्प-ध्रुव बनाया जाता है जिसका स्याही बनाने के काम में उपयोग होता है।

(4) कृत्रिम रबड़ 'नियोप्रीन' बनाने के काम में लाई आती है। इसका विस्तार में वर्णन रासायनिक गुणों में बहुलकीकरण के अन्तर्गत दिया गया है।

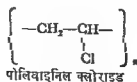
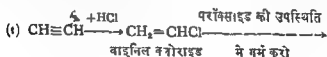
(5) बृहत् मात्रा में ऐसेटिलेडहाइड इसी कारण से बनाया जाता है, जिससे ऐल्कोहॉल व ऐसीटिक अम्ल भी तैयार किये जा सकते हैं।

(6) यह लिबिसाइड गैस बनाने के काम में आती है जो बहुत जहरीली होने के कारण युद्ध में काम आती है।

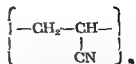
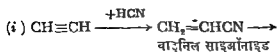


(7) कृत्रिम विधि से फल पकाने के काम आती है।

(8) यह पोलिवाइनिल क्लोराइड (P.V.C.), पोलिऐक्रिलो नाइट्राइल (ऐक्रिलॉन या आर्लान), पॉलि-बाइनिल ऐसीटेट आदि बहुलकों के बनाने में काम आती है जो उद्योग में बहुत ही उपयोगी हैं।

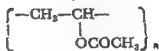
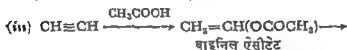


पोलिवाइनिल क्लोराइड तारों के विद्युत्-रोधन करने, बरसाती कोट बनाने और सड़ने में ढली वस्तुएँ आदि बनाने के काम आती है।



पोलिवाइनिल साइबोनाइड  
(ऐक्रिनॉन या आर्लिन)

यह कपड़े बनाने के काम आता है।



पोलिवाइनिल ऐसीटेट

ये इमल्शन वॉनिश तथा लकड़ी, कागज, काच आदि के लिए आसंजक (adhesive) बनाने के काम आती है।

ऐसीटिलीन के संवरण सूत्र—इसके आणविक व इलेक्ट्रॉनिक प्रतिरूप नीचे दिखाए गए हैं।



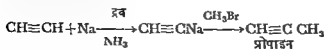
$\text{H} \cdot \text{C} \quad \cdot \text{C} \cdot \text{H}$   
इलेक्ट्रॉनिक प्रतिरूप



चित्र 8.4.  $\text{C}_2\text{H}_2$  का आणविक प्रतिरूप

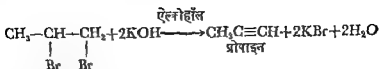
प्रोपाइन, मेथिल ऐसीटिलीन,  $\text{C}_3\text{H}_4$

बनाने की विधि—(1) मोनोसोडियम ऐसीटिलाइड से—जब मोनो-सोडियम ऐसीटिलाइड की मेथिल ब्रोमाइड से अभिक्रिया कराते हैं तो मेथिल ऐसीटिलीन बन जाती है।

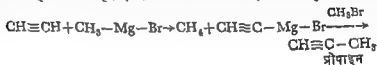


(2) प्रोपेन के जेस या मूनाम डाइहालाइड से ऐल्कोहॉली  $\text{KOH}$  की क्रिया द्वारा—





(3) प्रोन्यार अभिकर्मक पर ऐसीटिलीन की क्रिया द्वारा—जब ऐसीटिलीन की प्रोन्यार अभिकर्मक से क्रिया कराते है तो पहले मध्यवर्ती मैग्नीशियम सकर यौगिक बनता है जो मेथिल हैलाइड से अभिक्रिया कर प्रोपाइन बनाता है।



गुण : भौतिक—यह एक रंगहीन गैस है जिसका क्वथनांक  $-32.2^\circ$  से० है।

रासायनिक—इसके रासायनिक गुण ठीक उसी प्रकार हैं जैसा कि ऐल्काइन्स के सामान्य गुणों के अन्तर्गत दिए गए हैं।

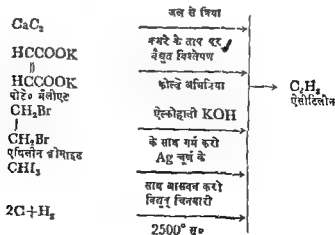
ब्यूटाइन्स,  $\text{C}_4\text{H}_6$ —ब्यूटाइन्स के दो समावयवी होते हैं, 1-ब्यूटाइन और 2-ब्यूटाइन। इन समावयवियों के सरचनात्मक सूत्र एवं क्वथनांक अध्याय के आरम्भ में दिए गए हैं।

बनाने की विधियाँ—इसके लिए ऐल्काइन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ देखो।

गुण—इसके रासायनिक गुण भी वही हैं जो ऐल्काइन्स के सामान्य गुणों के अन्तर्गत दिए गए हैं।

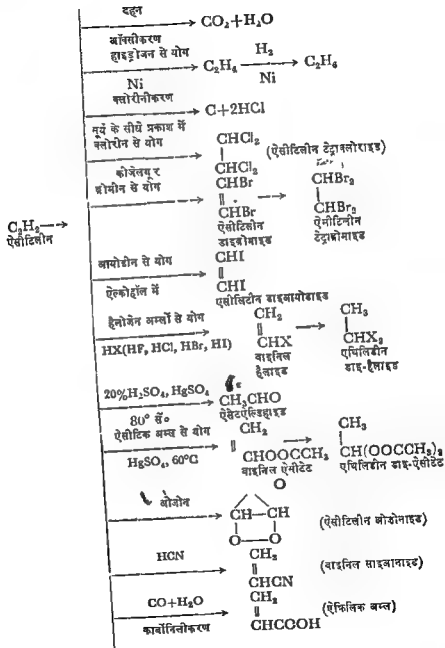
### पुनरावर्तन

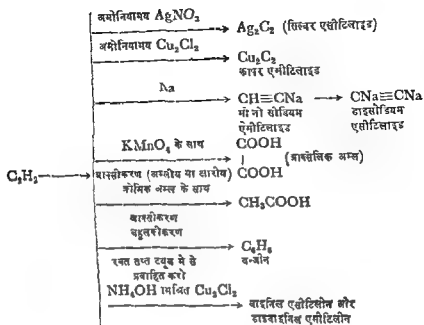
ऐसीटिलीन के बनाने की विधियाँ



# ऐल्काइन्स

## ऐसीटिलीन के गुण





### प्रश्न

1. ऐसीटिलोन के बनाने की विधियों और गुणों का वर्णन करो। इसके (मध्यवर्ती उत्पाद के रूप में) व्यापारिक अनुप्रयोगों (Applications) का वर्णन करो।

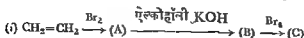
2. ऐसीटिलोन बनाने की विधि का वर्णन करो। कैसे दिखाओगे कि वह असंतुप्त योगिक है? इससे कैम बनाओगे—

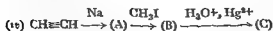
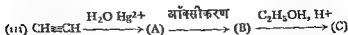
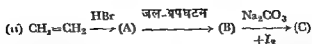
- (अ) ऐसेटैल्डहाइड
- (ब) बेन्जीन
- (स) कापर ऐसीटिलाइड ?

3. प्रयोगशाला में ऐसीटिलोन बनाने और शोधन की विधि का वर्णन करो। इससे निम्न पदार्थ कैसे प्राप्त करोगे ?

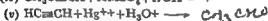
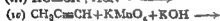
- (अ) ऐनेटैल्डहाइड
- (ब) बाइनिल क्लोराइड
- (स) सिल्वर ऐसीटिलाइड
- (द) बेन्जीन

4. निम्न अभिक्रिया पहेलियों में A, B, C, योगिकों को पहचानो

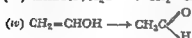




5. निम्नलिखित समीकरणों को पूर्ण व संतुलित कीजिए—



6. बन्धन ऊर्जा तालिका की सहायता से दिखाओ कि निम्न अभिक्रियाएँ सम्भव हैं या नहीं—



सकेत—(i) इनमें एक  $\text{C}\equiv\text{C}$  बन्ध और एक  $\text{Br—Br}$  बन्ध टूटते हैं व एक  $\text{C=C}$  बन्ध व दो  $\text{C—Br}$  बन्ध बनते हैं। निकाली गई  $\Delta H = -36.1$  कि० कैलोरी।

(ii) इसमें एक  $\text{C=C}$  व एक  $\text{Br—Br}$  बन्ध टूटते हैं तथा एक  $\text{C—C}$  व दो  $\text{C—Br}$  बन्ध बनते हैं।  $\Delta H = -26.7$  कि० कैलोरी।

(iii) यहाँ एक  $\text{C}\equiv\text{C}$  बन्ध और दो  $\text{O—H}$  बन्ध टूटते हैं तथा एक  $\text{C=C}$ , एक  $\text{C—H}$ , एक  $\text{C—O}$  तथा एक  $\text{O—H}$  बन्ध बनते हैं।

$$\Delta H = -20.1 \text{ कि० कैलोरी।}$$

(iv)  $\text{C=C}$ ,  $\text{C—O}$ ,  $\text{O—H}$ , क्रमशः एक-एक टूटने हैं। एक  $\text{C—C}$ , एक  $\text{C—H}$  व एक  $\text{C=O}$  बन्ध बनते हैं।  $\Delta H = -15.1$  कि० कैलोरी।

उपरोक्त चारों अभिक्रियाओं के  $\Delta H$  मानों से विदित है कि चारों अभिक्रियाएँ सम्भव हैं।

7. एथिलीन व ऐसीटिलीन के गुणों की तुलना कीजिए। ऐसीटिलीन के औद्योगिक महत्व बतलाइए। (राब० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972)

8. ऐसीटिलीन से निम्न योगिक किम तरह बनते हैं—

(i) ऐसीटिक अम्ल, (ii) वाइनिल क्लोराइड, (iii) एथेन, (iv) ऐसेट-एलिडहाइड, (v) ऐसीटिक एन्हाइड्राइड। (राज० यी०एम०टी०, 1972)

9. ऐसीटिलीन को प्रयोगशाला में कैसे तैयार किया जाता है? इसके औद्योगिक उपयोग क्या है? ऐसीटिलीन से निम्न किस प्रकार बनाओगे :

(i) मेथेनोइक अम्ल, (ii) क्लोरोप्रोन, (iii) ऐसेटएलिडहाइड, (iv) व्यूट-2-आयन। (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

10. सतृप्त हाइड्रोकार्बन तथा असतृप्त हाइड्रोकार्बन के गुणधर्मों की तुलना कीजिए तथा भेद बताइए। (यू०पी० इन्टर, 1973)

11. (अ)  $\text{CaC}_2$  से प्रारम्भ कर निम्न को किस प्रकार प्राप्त करोगे ?

(i) 1, 2-डाइब्रोमोएथिलिन (ii) एथिलीन ब्रोमाइड

(iii) ऐसेटएलिडहाइड

(iv) वाइनिल ऐसीटेट तथा (v) एथेन

(ब) ऐसीटिलीन जल में हाइड्रोजन घम्लीय क्यों होता है ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

12. "औद्योगिक महत्व के अनेक योगिकों के संश्लेषण हेतु ऐसीटिलीन एक मुख्य अभिकर्मक है।" इस कथन की पुष्टि उदाहरण सहित उपयुक्त समीकरण देते हुए कीजिए :

13. (अ) क्या होता है जब घोषाइन को

(i)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  युक्त तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के घोल में से प्रवाहित करें।

(ii) ओजोन से क्रिया कराके क्रिशाफल का जल-अपघटन करें।

(iii) मेथेन मैग्नीशियम ब्रोमाइड से क्रिया कराएँ।

(ब) क्या होता है जब ऐसीटिलीन को

(i) लाल गर्म नलिका में से प्रवाहित करते हैं।

(ii) जमोनीयायुक्त सिल्वर नाइट्रेट के घोल में से प्रवाहित करें।

(iii) निकल कार्बोनिन की उपस्थिति में कार्बन मोनॉक्साइड व जल से क्रिया करते हैं। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)

14. ऐल्काइन् ऐल्कीनो से किस प्रकार भिन्न हैं? हाइड्रोकार्बनो के इन दो वर्गों में क्या समानताएँ हैं? प्रत्येक के तीन विशिष्ट उदाहरण दीजिए।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

## पेट्रोलियम (Petroleum)

1. परिभाषा (Definition)—पेट्रोलियम शब्द पेट्रा (Petra अर्थात् चट्टान) और ओलियम (Oleum अर्थात् तेल) से लिया गया है। अतः उन गैस, द्रव अथवा प्रबो में घुले हुए ठोस पदार्थों को जो प्राकृतिक रूप से तेल-क्षेत्रों से प्राप्त किए जाते हैं पेट्रोलियम नाम दिया जाता है।

अपरिष्कृत (crude) पेट्रोलियम में अधिकांश पैराफिन्स ( $C_{12}$  से  $C_{16}$  तक), साइक्लो पैराफिन्स तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं। हाइड्रोकार्बनों के अतिरिक्त N, O और S वाले यौगिक भी होते हैं।

पेट्रोलियम के तमूने में पैराफिन्स और साइक्लो पैराफिन्स का अनुपात निश्चित नहीं होता है। कहीं साइक्लो पैराफिन्स की मात्रा अधिक होती है तो कहीं पैराफिन्स की। कम वयपनाक वाले, पेट्रोलियम के अंश (Fractions) पैराफिन्स हाइड्रोकार्बनों के रहे हुए होते हैं। पेट्रोलियम निम्न प्रकार से वर्गीकृत होता है :

### पेट्रोलियम

#### पैराफिन् मूलक तेल

[यह पेट्रोलियम जो वाष्पशील अंश के निष्कासन के बाद पर्याप्त मात्रा में पैराफिन्-भोग का अवशेष छोड़ता है।]

उदाहरणार्थ—मेक्सिको का अपरिष्कृत पेट्रोलियम पैराफिन् मूलक होता है।

#### ऐस्फाल्ट मूलक तेल

[यह पेट्रोलियम जो वाष्पशील अंश के निष्कासन के बाद पर्याप्त मात्रा में साइक्लो पैराफिन्स का अवशेष छोड़ता है।]

उदाहरणार्थ—रूस व अमेरिका के अपरिष्कृत पेट्रोलियम ऐस्फाल्ट मूलक होते हैं।

2. प्राप्ति स्थान (Occurrence)—विश्व के अनेक भागों में यह विशाल निक्षेप (Huge deposits) में शैलीय स्तरों (Rocky-strata) के नीचे प्राप्त होता है। अमेरिका, रूस, ईरान, ईराक, रूमानिया और मेक्सिको, इसके सबसे अधिक

उत्पन्न करने वाले देश हैं। अन्य देशों के निक्षेप इतने अधिक महत्वपूर्ण नहीं हैं। भारत में पेट्रोलियम बर्मा, ईरान, वोरनिग्रो एवं पाश्चात्य देशों से आता है। भारत में आयन एण्ड नेचुरल गैस कमीशन इण्डिया के सर्वेक्षण में रण (कच्छ), राजस्थान के पश्चिमी मरुस्थल, पश्चिमी समुद्रीय-किनारे के शैलीय (rocky) क्षेत्रों में तेल के लिए गहन सर्वेक्षण चल रहा है। गुजरात में कँम्बे और अकलेश्वर तेल की खानों के दो प्रमुख स्थान हैं।

3 प्रकृति में पेट्रोलियम निर्माण के बारे में सिद्धान्त (Theories on Formation of Petroleum in Nature)—पेट्रोलियम के उद्गम के विषय में अभी भी बहुत सन्देह चल रहा है। ट्रीब्स (Triebs) ने पेट्रोलियम के विभिन्न नमूनों में स किनने ही पदार्थ पृथक् किए। इनमें से कुछ बसोरोफिल से व अन्य रेत से सम्बन्धित हैं। अतः स्पष्ट है कि दोनों पौधे और प्राणी अवशेषों का प्रकृति में पेट्रोलियम निर्माण में बहुत बड़ा हाथ है।

प्रकृति में पेट्रोलियम निर्माण के स्पष्टीकरण हेतु निम्नांकित सिद्धान्त रखे जा चुके हैं —

(i) मेटेलीक और मॉइसन (Moissan) का धात्विक कार्बाइड सिद्धान्त (Metallic Carbide Theory)

(ii) सावात्थे और मेन्डरेन्स का उत्प्रेरित हाइड्रोजनीकरण सिद्धान्त (Catalytic Hydrogenation Theory)

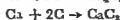
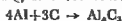
(iii) एंगलर (Engler) का समुद्री जीवों के अपघटन का सिद्धान्त (Marine Animal Decomposition Theory)

(iv) साइमॉन्सन (Simonsen) का वनस्पति और जीवों के अपघटन का सिद्धान्त (Plant and Animal Decomposition Theory)

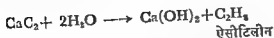
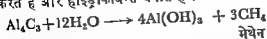
(i) मेटेलीक और मॉइसन का धात्विक कार्बाइड सिद्धान्त—मेटेलीक के अनुसार, पृथ्वी के अन्तर्गत में तीव्र दाब और ताप के प्रभाव से Ca, Fe, Al जैसे धात्विक कार्बाइड और जल की पारस्परिक क्रिया से पेट्रोलियम बनता है। इस विचार-धारा से मागदर्शित होकर मेटेलीक ने यूरेनियम कार्बाइड पर जल की क्रिया से सफेदतापूर्वक पेट्रोलियम के समान द्रव बनाया। इस प्रकार उसने पेट्रोलियम का 'अकार्बनिक उद्गम' स्थापित किया।

यह सिद्धान्त प्रकृति में पेट्रोलियम निर्माण के लिए निम्न अभिक्रियाओं पर अवलम्बित है

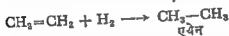
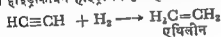
(अ) धात्विक कार्बाइडों का निर्माण—पृथ्वी के अन्तर्गत में स्थित द्रवीभूत धातु जब कोयले से क्रिया करते हैं, तो धात्विक कार्बाइड प्राप्त होते हैं।



(ब) हाइड्रोकार्बन्स का निर्माण—कार्बाइड्स गहन ताप और दाब पर वाष्प से क्रिया करते हैं और हाइड्रोकार्बन्स बनाते हैं।



(स) असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों का हाइड्रोजनीकरण—धात्विक उत्प्रेरकों की उपस्थिति में उच्च ताप पर, भाप की गर्म धातुओं पर क्रिया से प्राप्त हाइड्रोजन द्वारा असंतृप्त हाइड्रोकार्बन हाइड्रोजनीकृत हो जाते हैं।



यद्यपि धात्विक कार्बाइड सिद्धान्त प्रकृति में पेट्रोलियम निर्माण की व्याख्या करता है, लेकिन यह विरोधपूर्ण है। प्राकृतिक पेट्रोलियम में S, N, क्लोरोफिल (वनस्पतियों का हरा पदार्थ) एवं हीमिन (Haemin—रक्त में उपस्थित रंगीन पदार्थ) आदि होते हैं। इनकी उत्पत्ति का धात्विक कार्बाइड सिद्धान्त से स्पष्टीकरण नहीं होता है।

(ii) साधारण और सेन्डरेन्स का उत्प्रेरित हाइड्रोजनीकरण सिद्धान्त—यह मेण्डेलीफ द्वारा प्रगत “अकार्बनिक उद्गम” विचारधारा की पुष्टि करता है, क्योंकि Ni अनेक खनिज तेलों में उल्लेखनीय मात्रा में साथ-साथ प्राप्त होता है।

(iii) ऐंगलर का सिद्धान्त—ऐंगलर का सुझाव था कि पृथ्वी के अन्त्यर् में उच्च ताप और दाब पर समुद्री जीवों के अपघटन से पेट्रोलियम बनता है। मछली के तेल और जानवरों की बसा के भक्षक आवसन द्वारा वह पेट्रोलियम से मिश्रता-युक्त एक उत्पाद प्राप्त कर सका था। इस प्रकार के उत्पाद (पेट्रोलियम) में N, और S के यौगिक एवं सोडियम क्लोराइड विलयन की उपस्थिति से, ऐंगलर के सिद्धान्त का प्रबल आधार मिला। कुछ खानों से प्राप्त पेट्रोलियम में वे ही गुण और अवयव थे जो कि नैयार किए गए पेट्रोलियम में थे। ऐंगलर के सिद्धान्तानुसार पेट्रोलियम का “कार्बनिक उद्गम” स्थापित हुआ।

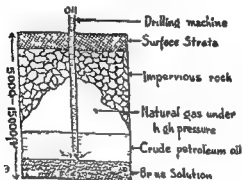
(iv) साइमॉन्सन का सिद्धान्त—साइमॉन्सन के विचारानुसार पौधों के, अधिक ताप और दाब के कारण पृथ्वी के अन्त्यर् में, अपघटन द्वारा पेट्रोलियम बनता है। इसकी सहायता से उमने पेट्रोलियम (कुछ प्राकृतिक नमूने) में क्लोरोफिल, नाइट्रोजन और गंधक के व्युत्पन्न (derivatives) की उपस्थिति सिद्ध की। उसने पेट्रोलियम के “कार्बनिक उद्गम” की पुष्टि की।

4. पेट्रोलियम का खनन (Mining) —यह भूगर्भी में प्राप्त होता है। 5000



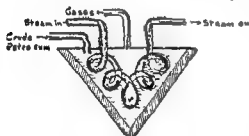
से 15000 फीट गहराई तक के कुएँ खोदकर, अपरिष्कृत पेट्रोलियम (कृष्ण वर्ण का प्रतिदीप्तिशील-इमल्शन) बरुई तेल (Sandy oil) और जल के साथ नलों द्वारा ऊपर खींचा जाता है (देखो चित्र 9 1)।

खनिज तेल नलों की सहायता से दूरस्थ स्थान पर आसुत होने के लिए भेजा जाता है। खान के निकट आसवन नहीं किया जाता है। कारण कि ज्वलनशील प्राकृतिक गैस बाग पकड़ सकती है और खान नष्ट हो सकती है।



चित्र 9 1 पेट्रोलियम का प्राप्ति स्थान एवं खनन

5 पेट्रोलियम का शोधन (Refining) — कच्चा पेट्रोलियम, इस प्रकार प्राप्त होने के बाद, शंकव आधार (Conical base) वाले पात्रों में वाष्प बुडलियों से गर्म किया जाता है (देखो चित्र 9 2)।



चित्र 92. पेट्रोलियम शोधन

इस अभिक्रिया में कच्चा पेट्रोलियम दो द्रव सतहों में अपघटित हो जाता है एवं गैस निकलती है। ऊपर वाली द्रव सतह को हटाकर इसका प्रभाजी आसवन करते हैं। निम्न सतह में पेट्रोलियम पिच एवं पेट्रोलियम कोक होता है।

पेट्रोलियम के तापीय अपघटन से दो प्रकार की गैसें निकलती हैं। इसमें निम्न सतह में हाइड्रोकार्बनों की प्रतिशत रचना इस प्रकार होती है।

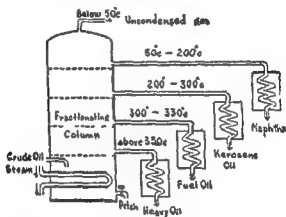
	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$
(अ) शुष्क गैस	85%	9%	3%	1%
(ब) नम गैस	44%	28%	18%	5%

परिष्करण शाला में ऊपर वाली पेट्रोलियम की सतह को मुख्य अभिक्रिया प्रभाजी आसवन होती है। इसके द्वारा पेट्रोलियम के विभिन्न अंश पृथक् कर लिए जाते हैं।

सारणी 9.1. अपरिष्कृत पेट्रोलियम के प्रभाजी आसवन से प्राप्त कुछ प्रमुख अंश

अंश का बबलनांक	अंश की निकटतम रचना	अंश का नाम	उपयोग
50°—70° से०	अधिकांश पेट्रोल व हेक्सेन ( $C_6—C_8$ ) का मिश्रण	A. नेफ्था (Naphtha)— (1) पेट्रोलियम ईथर	वाणिज्य उद्योग में, बसा और तेलों के निष्कर्षण में।
70°—90° से०	हेक्सेन से ऑक्टेन ( $C_6—C_8$ ) का मिश्रण	(2) पेट्रोल या गैसोलीन	मोटर रिपेरिट एवं निर्जल धुलाई (dry- cleaning) में।
90°—120° से०	हेक्सेन से ऑक्टेन का मिश्रण	(3) लिप्रोइन या हल्का पेट्रोलियम	विलायक के रूप में।
120°—200° से०	ऑक्टेन से नॉनिन ( $C_8—C_9$ ) का मिश्रण	(4) बेन्जाइन	(i) निर्जल धुलाई में (ii) विलायक के रूप में (iii) पन्ट्स व वाणिज्य निर्माण में, तारपीन के तेल का प्रतिस्थापी।
200°—300° से०	डेकेन से ऑक्टो- डेकेन ( $C_{10}—C_{20}$ ) का मिश्रण	B. मिट्टी का तेल (केरोसिन)	(i) प्रदीप्ति के लिए (ii) कीटनाशी के रूप में।
300°—330° से०	उच्च हाइड्रोकार्बनों ( $C_{20}—C_{24}$ ) का मिश्रण	C. ईंधन तेल	डीजल इंजनों में ईंधन तेल के रूप में।
330° से० से ऊपर	उच्च हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण ( $C_{24}—C_{34}$ )	D. भारी तेल  (1) स्नेहक तेल (Lubricating oil) (2) वैक्सीन (3) पैराफिन मोम (4) पेट्रोलियम कोक	स्नेहक के रूप में। प्रसाधन (Dressing) के प्रक्रम में। मोमबत्ती बनाने में। ईंधन के रूप में।

अपरिष्कृत पेट्रोलियम को जब ऊपर की सतह का प्रभाजी आसवन करते हैं, तो विभिन्न तापों पर उबलने वाले अणु पृथक् पृथक् एकत्रित कर लिए जाते हैं (देखो चित्र 9.3)। कम ताप पर क्वथन करने वाले अणु प्रभाजन से पुनः शोधित किए जाते हैं। लेकिन केरोसिन अणु को, पहले सान्द्र  $H_2SO_4$  में हिलाकर, फिर अम्ल के सूक्ष्मांश (traces) को हटाने के लिए  $NaOH$  के साथ हिलाकर, अंत में पुनः आसवन से परिष्कृत किया जाता है। केरोसिन से परे उच्च ताप पर क्वथन करने वाले अणु आसवन पर ईंधन तेल, भारी तेल, एब पैराफिन मोम देते हैं। भारी तेल से पैराफिन मोम ताप  $-30^\circ$  से० तक नीचा करने पर पृथक् हो जाता है, क्योंकि इस ताप पर पैराफिन मोम ठोस हो जाता है और छान कर अलग कर लिया जाता है। भारी तेल (उच्च ताप पर) प्रभाजी आसवन पर स्नेहक तेल (Lubricating oil), वैसलीन (Vaseline) और पेट्रोलियम कोक में बदल जाता है।



चित्र 9.3 पेट्रोलियम का प्रभाजी आसवन

पेट्रोलियम तेल वायु में स्थायी होता है, तो भी इनमें असंतृप्त ऐरोमैटिक यौगिकों के रूप में S और N जैसे अनावश्यक तत्व होते हैं। गंधक लगभग 1% होती है। पेट्रोलियम के दहन के समय ज्वलन कक्ष में गंधक  $SO_2$  में बदल जाती है, जो कि आर्द्र वातावरण में मसृष्टक  $H_2SO_4$  बनाती है और वह इन्जन के बेलनों (Cylinders) को सक्षारित करती है। इसी तरह नाइट्रोजन  $NO_2$  में बदल जाती है जो कि आर्द्रता की उपस्थिति में  $HNO_3$  मसृष्टक बनाती है। पेट्रोलियम में नाइट्रोजन 0.098% तक होती है। गंधक और नाइट्रोजन के यौगिकों का क्षरणक्षम विलायकों द्वारा निष्पन्न (Selective solvent extraction) किया जाता है। इस काम के लिए उचित विलायक, (i) नाइट्रोबेन्जीन, (ii) द्रवित  $SO_2$ , और (iii) प्रोपेन है।

6 पेट्रोल का कृत्रिम उत्पादन (Artificial Production of Petrol)—  
पेट्रोल के कृत्रिम उत्पादन की विधियाँ तीन शीर्षों में विभाजित की जाती हैं।

(i) भजन (Cracking), (ii) समावयवीकरण (Isomerisation)  
(iii) संश्लेषणात्मक विधियाँ (Synthetic Methods)।

(i) भजन (Cracking)—कार्बनिक यौगिकों का तापीय अपघटन (Pyrolysis) जब पैराफिन्स में अनुप्रयुक्त होता है, तो इसे भजन (Cracking) कहते हैं।

जब पैराफिन्स  $500-600^{\circ}$  से० के दास-दास गर्म किए जाते हैं, तो वे छोटे छोटे अणुओं में अपघटित हो जाते हैं। इस प्रकार के अपघटन के पश्चात् प्राप्त उत्पाद (i) पैराफिन् की संरचना, (ii) भजन के समय का दाब, (iii) उत्प्रेरक जैसे—सिलिका ऐलुमिना सिलिका ऐलुमिना-थोरिया सिलिका ऐलुमिना-जिरकोनिया आदि की उपस्थिति या अनुपस्थिति पर निर्भर करता है।

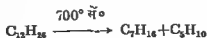
पेट्रोलियम से लगभग 20% पेट्रोल प्राप्त होता है जो कि विश्व की आवश्यकता के लिए अपर्याप्त है। कम कीमती भारी उत्पादों (अपरिष्कृत तेल) के भजन से पेट्रोल उत्पन्न कर सभरण (supply) का यह अभाव पूरा किया जाता है। भजन में दो विधियाँ काम में ली जाती हैं —

(अ) द्रव प्रावस्था में भजन (Liquid Phase Cracking)

(ब) वाष्प प्रावस्था में भजन (Vapour Phase Cracking)

(अ) द्रव प्रावस्था में भजन—100 से 100 पीण्ड्स प्रति वर्ग इंच के परिवर्तों (varying) दाब एवं  $500-550^{\circ}$  से० ताप पर पेट्रोलियम के आसवन से प्राप्त भारी तेल का भजन किया जाता है। इन परिस्थितियों में भजन किया हुआ पदार्थ द्रव अवस्था में ही रहता है। भारी तेल इस प्रकार 60-65% (तेल के आसवन का) गैसोलीन में परिवर्तित हो जाता है।

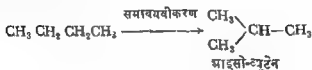
(ब) वाष्प प्रावस्था में भजन—पूर्वोक्त किसी भी उत्प्रेरक की उपस्थिति में जिस तेल का भजन करना है उसकी वाष्प,  $600-800^{\circ}$  से० तक गर्म की जाती है। इस विधि में गैसोलीन, कैरोसिन, गैस तेल्स का भजन किया जा सकता है, लेकिन भारी तेल का नहीं, क्योंकि उपरोक्त परिस्थितियों में इनका पूर्णतया वाष्पीकरण नहीं होता है। उदाहरणार्थ, डोडेकेन (स्वयनांक  $216^{\circ}$  से०) जब  $700^{\circ}$  से० पर गर्म की जाती है, तो हेप्टेन (स्वयनांक  $98^{\circ}$  से०) और पेन्टेन (स्वयनांक  $36^{\circ}$  से०) देती है।



(ii) समावयवीकरण (Isomerisation)—जब नॉर्मल पैराफिन्स उचित उत्प्रेरक की उपस्थिति में अधिक दाब पर गर्म किए जाते हैं तो वे समावयवी

(isomeric) शाखित शृखला-पैराफिन्स में बदल जाते हैं। अविच्छिन्न शृखला के ऐल्केन्स में अपस्फोटन (Knocking) की प्रवृत्ति, शाखित शृखला ऐल्केन्स की अपेक्षा अधिक होती है।

जब  $n$  व्यूटेन  $170^{\circ}$  में  $\text{AlCl}_3$  व  $\text{HCl}$  के साथ गर्म की जाती है, तो 55 वायुमंडल दाब पर यह समावयवी शाखित शृखला वाली आइसो-व्यूटेन में परिवर्तित हो जाती है।



इनके अपस्फोटन विरोधी (Anti Knocking) गुणों के कारण ये अच्छे ईंधन होते हैं।

अपस्फोटन एव ऑक्टेन संख्या का विस्तृत वर्णन आगे दिया गया है।

(iii) **संश्लेषण विधियाँ (Synthetic Methods)**—संश्लिष्ट ईंधन दो प्रकार से प्राप्त होता है

(अ) कोयले से पेट्रोल (Petrol from Coal)

(ब) फिशर ट्रॉप्श प्रक्रम (Fischer Tropsch Process)

(अ) कोयले से पेट्रोल

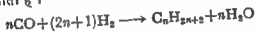
(1) **कोलतार से पेट्रोल**—कोलतार के आसवन से ईंधन तेल प्राप्त होता है जिसके प्रभाजन से पेट्रोल प्राप्त होता है। इसके अलावा ईंधन तेल के 200 वायुमंडल दाब और  $475^{\circ}$  से  $0^{\circ}$  ताप पर हाइड्रोजनीकरण से भी पेट्रोल 100% प्राप्ति (yield) में तैयार होता है।

(2) **बेर्जस विधि (Bergius Process)**—टिन के कार्बनिक यौगिक जैसे उत्प्रेरक की उपस्थिति में 250 वायुमंडल दाब पर एव  $400^{\circ}$ — $450^{\circ}$  से  $0^{\circ}$  पर कोयले की धूल (coal dust) को हाइड्रोजन के वातावरण में गर्म करने से 60% उत्पाद (yield) में पेट्रोल प्राप्त होता है।

(3) **आई० सी० आई० प्रक्रम (I C I. Process)**—इस प्रक्रम में कोयले की धूल की भारी तेल में पतली लेई (Paste) बना ली जाती है। यह हाइड्रोजन के साथ 250 वायुमंडल दाब पर, उत्प्रेरक जैसे  $\text{Sn}$  के कार्बनिक यौगिक युक्त कक्ष में प्रवाहित कर  $450^{\circ}$  से  $0^{\circ}$  पर गर्म की जाती है। उत्पन्न गैसों को धोकर द्रवीभूत करते हैं। द्रवाश (Liquid fraction) का आसवन कर पेट्रोल प्राप्त करते हैं।

(व) फिशर ट्रॉप्श प्रक्रम (Fischer Tropsch Process)—इस विधि में जल गैस (जो गर्म कोयले पर वाष्प की क्रिया से प्राप्त होती है) काम में लेते हैं। सश्लिष्ट मोटर ईंधन जल-गैस ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) के हाइड्रोजनीकरण से प्राप्त होता है। कार्बन मोनोऑक्साइड उच्च ताप पर, वरित उत्प्रेरक (selected catalyst) की उपस्थिति में जटिल ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनो में हाइड्रोजनीकृत हो जाती है।

हाइड्रोजन और कार्बन मोनोऑक्साइड का मिश्रण 2 : 1 के अनुपात में  $\text{FeO}$  के साथ जल-गैस में उपस्थित S को हटाने के लिए गर्म करते हैं। विशुद्ध गैस तब  $\text{Ni}$  या  $\text{Co}$  उत्प्रेरक पर  $200^\circ - 250^\circ$  से० तथा 1-10 वायुमंडल दाब पर प्रवाहित की जाती है।



मोटर ईंधन जो इस प्रकार प्राप्त होता है, डीजल-इंजनों के लिए अत्यन्त अनुकूल होता है।

7. अपस्फोटन (Knocking)—सैद्धान्तिक रूप से अन्तर्दहन इंजन की दक्षता सपीडन-अनुपात के अनुक्रमानुपाती होती है, परन्तु प्रायोगिक रूप में यह केवल कुछ अंश तक ही सही है। सपीडन अनुपात को यदि एक निश्चित सीमा से ऊपर बढ़ाया जाए तो खटखटाहट की आवाज होती है और शक्ति का हनन होता है। इस प्रकार की धात्विक खटखटाहट की आवाज को अपस्फोटन (Knocking) कहते हैं।

8. ऑक्टेन संख्या (Octane Number)—किसी इंजन का अधिकतम सपीडन-अनुपात जिस पर कि अपस्फोटन नहीं होता, अधिकांश रूप से प्रयुक्त ईंधन की प्रकृति पर निर्भर करता है, इसलिए ईंधन को अपस्फोटरोधी (anti-knock) संख्या का मापन बहुत ही महत्वपूर्ण है और इसी को ध्यान में रखते हुए सन् 1929 में ऑक्टेन संख्या का प्रारम्भ हुआ।

यह पाया गया कि शाखित हाइड्रोकार्बनो की तुलना में अशाखित हाइड्रोकार्बन अधिक अपस्फोटन करते हैं। प्रारम्भ में प्रयुक्त हुए अधिकांश ईंधनों में आइसोऑक्टेन (2, 2, 4 ट्राइमेथिल पेन्टेन), क्वथनांक  $99^\circ$  में सबसे कम अपस्फोटन पाया गया, अतः इसकी दक्षता स्वेच्छा से 100 आंकी गई। इसके विपरीत नॉर्मल हेप्टेन, क्वथनांक  $98^\circ$  में सबसे अधिक अपस्फोटन का गुण पाया गया और इसीलिए इसकी दक्षता स्वेच्छा से शून्य आंकी गई। इन दो हाइड्रोकार्बनो को ध्यान में रखते हुए एक अपस्फोटरोधी माप का विकास हुआ। इस माप के अनुसार ऑक्टेन संख्या को निम्न प्रकार परिभाषित करते हैं—



अपस्फोटरोधी यौगिक मिले होते हैं। टेटरामेथिल लैंड,  $(CH_3)_4Pb$  भी एक अन्य अपस्फोटरोधी यौगिक है।

उपरोक्त विधियों को प्रयोग में लाने से अब ऐसे ईंधन भी सम्भव हैं जिनकी ऑक्टेन संख्या 100 से अधिक हो सकती है। उच्च ऑक्टेन संख्या वाले पेट्रोल का अतद्वहन डीजन में प्रयोग हवाई उड़ानों में अधिक महत्वपूर्ण है।

कुछ प्रमुख हाइड्रोकार्बनों की ऑक्टेन संख्या सारणी 9.2 में दी गई हैं।

सारणी 9.2. कुछ हाइड्रोकार्बन्स की ऑक्टेन संख्या

हाइड्रोकार्बन	ऑक्टेन संख्या	हाइड्रोकार्बन	ऑक्टेन संख्या
मिथेन	100+	ऑक्टेन	-17
प्रोपेन	99.5	3 मेथिल हेप्टेन	35
पेन्टेन	61.9	2, 3-डाइमेथिल हेक्सेन	78.9
हेप्टेन	0	2,2,3 ट्राइमेथिल पेन्टेन	99.9
नॉन	-45	2,2,4-ट्राइमेथिल पेन्टेन	100
		(आइसो-ऑक्टेन)	
		2,2,3,3-टेट्रामेथिल ब्यूटेन	103

9. प्रज्वलन ताप (Flash Point)—“यह वह ताप है जिस पर कोई तेल इतनी पर्याप्त वाष्प देता है कि यदि इसके निकट किसी ज्वाला को लाया जाए तो यह वायु के साथ बिस्फोट करके क्षणिक वीप्ति दे।” यह ज्वलन ताप (Ignition Point) से भिन्न होता है। ज्वलन ताप वह न्यूनतम ताप है जिस पर यदि तेल से किसी ज्वाला को सगा दिया जाए तो वह जलता ही रहता है।

आग के भय का कम करने के लिए प्रत्येक देश की सरकार ने प्रदीप्तिशील तेलों के प्रज्वलन ताप स्थायी (नियत) करने के नियम बना दिये हैं। केरोसिन तेल का प्रज्वलन ताप इंग्लैंड में  $23^{\circ}$  से० व भारत में  $44^{\circ}$  से० है। यथार्थ में प्रज्वलन ताप किसी तेल की वाष्पशीलता का सूचक है। जितना इसका उच्च मान होता है, उतना ही तेल स्नेहक कार्यों में उपयुक्त होता है।

### प्रश्न

1. पेट्रोलियम उद्योग पर संक्षिप्त लेख लिखो।
2. पेट्रोलियम उत्पादन का वर्णन करो। विभिन्न उप-उत्पादों के क्या-क्या उपयोग हैं?



3 पेट्रोलियम के उद्गम के बारे में क्या क्या विभिन्न सिद्धान्त हैं ? उनमें सबसे अधिक ग्राही (acceptable) कौन सा है और क्यों ?

4 संक्षेप में पेट्रोलियम का प्रभाजन लिखो । विभिन्न प्रभाजों (fractions) के नाम और औद्योगिक उपयोगों का वर्णन करो ।

5 निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए

(i) पेट्रोलियम के रासायनिक उपयोग (राज० पी०एम०टी०, 1972)

(ii) आक्टेन संख्या । (राज० पी०एम०टी०, 1972 ,  
राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

6 निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए

(क) (i) भजन (iii) अपस्फोटन (iii) उत्प्रेरित पुनर्र्पादन (Catalytic reforming) (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(ब) एक विशेष ईंधन की आक्टेन संख्या 70 है । समझाइये कि इसका क्या अभिप्राय है ।

(ग) फिशर टाप्स संश्लेषण विधि का संक्षेप में वर्णन करो ।

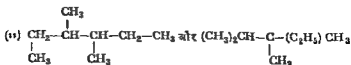
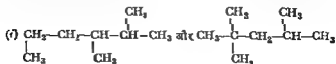
7 (क) सश्लिष्ट पेट्रोल प्राप्त करने की विभिन्न विधियाँ लिखिए ।

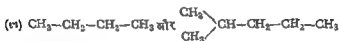
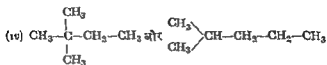
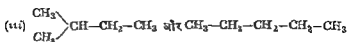
(ख) उपयुक्त उदाहरणों की सहायता से निम्नलिखित की व्याख्या कीजिये

(i) पेट्रोल का भजन उत्तम ईंधन देता है ।

(ii) पुनर्र्पादन से गैसोलीन भण्डार के ऑक्टेन संख्या में वृद्धि होती है ।

8 आक्टेन संख्या से क्या अभिप्राय है ? विभिन्न विधियों से इसे कैसे सुधारा जा सकता है ? नीचे दिये प्रत्येक युग्म में किस योगिक की आक्टेन संख्या अधिक है और क्यों ?





[संकेत : ई धनो मे ऑक्टेन संख्या का क्रम निम्न प्रकार होता है :—

सीधी शृंखला वाले पैराफिन < शाखित शृंखला वाले पैराफिन < ओलिफिन < ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन]

## विद्युत्-ऋणात्मकता, प्रेरणिक प्रभाव और रूढ़ आवेश

(Electronegativity, Inductive Effect and Formal Charge)

**विद्युत् ऋणात्मकता (Electronegativity)**—जब दोनो परमाणु समान होते हैं, तब एक सहसंयोजी बन्ध के इलेक्ट्रॉन बराबर साझा करते हैं। फलतः  $\text{Cl}_2$  और  $\text{Br}_2$  जैसे अणुओं के दो परमाणुओं पर कोई विद्युत् आवेश नहीं होता। जब किसी अणु जैसे  $\text{A}-\text{B}$  के बन्धीय परमाणु भिन्न होते हैं, तो उनमें भिन्न-भिन्न प्रकार की असमान साझेदारी होती है जिसमें कि प्रयुक्त परमाणुओं पर आंशिक आवेश  $\delta^+$  या  $\delta^-$  आ जाता है। यदि B A से अधिक विद्युत्-ऋणी होता है, तो बन्ध पर  $\text{A}^{\delta+}-\text{B}^{\delta-}$  प्रकार का आंशिक आवेश या चार्ज आ जाता है और यदि A, B से अधिक विद्युत्-ऋणी है तब बन्ध इस प्रकार का होगा,  $\text{A}^{\delta-}-\text{B}^{\delta+}$ । वे अन्य कारक जो इस ध्रुवण<sup>१</sup> का निर्धारण करते हैं या जिसके फलस्वरूप बन्ध में द्विध्रुव मापू (dipole moment) (आगे देखो) पैदा होता है, इस प्रकार हैं —

- (i) परमाणुओं का नाभिकीय चार्ज *effective nuclear charge*
- (ii) परमाणुओं की सहसंयोजी त्रिज्याएँ (covalent radius), और
- (iii) अन्तर्कक्षीय इलेक्ट्रॉनों द्वारा बाह्य कक्षीय इलेक्ट्रॉनों का नाभिकीय प्रभाव से विद्युतीय परिरक्षण (shielding)\* ।

जब हम आवृत्त तालिका में दाईं ओर जाते हैं, तो नाभिकीय चार्ज बढ़ता है और बाह्य कक्षीय इलेक्ट्रॉनों में परमाणु की ओर अधिक तेजी से आकर्षित होते हैं। फलतः  $\text{C}-\text{Cl}$  जैसे सहसंयोजी बन्ध में क्लोरीन परमाणु कार्बन की अपेक्षा, बन्धीय इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर अधिक आकर्षित करता है और बन्ध इस प्रकार ध्रुवित हो जाता है,  $\text{C}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ । क्लोरीन को कार्बन से अधिक विद्युत् ऋणी कहा जाता है। इसी प्रकार  $\text{C}-\text{N}$  जैसे सहसंयोजी बन्ध में N, C से अधिक विद्युत् ऋणी होने के कारण इस प्रकार ध्रुवित होता है,  $\text{C}^{\delta+}-\text{N}^{\delta-}$ ।

आवृत्त तालिका के किसी भी वर्ग में जब हम नीचे की ओर जाते हैं तब भी नाभिकीय चार्ज बढ़ता है, परन्तु परमाणु त्रिज्या और परिरक्षण प्रभाव संयुक्त

\* अन्तर्-कक्षीय इलेक्ट्रॉनों द्वारा बाह्य कक्षा के बद्ध इलेक्ट्रॉनों को प्रतिरक्षित करना विद्युतीय परिरक्षण कहलाता है।

रूप से न केवल उपरोक्त प्रभाव की क्षति पूर्ति करते हैं, बल्कि इस से अधिक प्रभावशाली होकर तत्व की विद्युत्-ऋणात्मकता को कम कर देते हैं।

किसी यौगिक में परमाणु की इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करने की प्रवृत्ति को परमाणु की विद्युत्-ऋणात्मकता कहते हैं।

इस प्रकार सातवें वग में ननोरीन, आयोडीन से अधिक ऋण-विद्युती होती है और आयोडीन मोनोक्लोराइड जैसे यौगिकों में काफी अधिक आयनिक गुण पाया जाता है  $I^{δ+}-Cl^{δ-}$  या  $I \rightarrow Cl$ ।

निम्नलिखित मान कुछ सामान्य परमाणुओं की आपेक्षिक विद्युत्-ऋणात्मकताएँ बताते हैं —

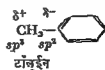
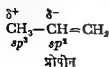
H						
(2 1)	^					
Li	Be	B	C	N	O	F
(1 0)	(1 5)	(2 0)	(2 5)	(3 0)	(3 5)	(4 0)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
(0 9)	(1 2)	(1 5)	(1 8)	(2 1)	(2 5)	(3 0)
					Br	
					(2 8)	
					I	
					(1 5)	

एक ही परमाणु में किसी भी कोश के  $s$ -ऑर्बिटल इलेक्ट्रॉन्स सभी कोश के  $p$ -ऑर्बिटल इलेक्ट्रॉन्स की अपेक्षा नाभिक के अधिक समीप होते हैं। अतः वे नाभिक से  $p$ -इलेक्ट्रॉन की अपेक्षा अधिक बल द्वारा बन्धित होते हैं। इसलिए सकर कक्षक में  $s$  का भाग जितना अधिक होगा, उतने ही अधिक बल से प्राप्त सकर कक्षक नाभिक से जुड़ा होगा। इससे तात्पर्य यह है कि किसी भी यौगिक में कार्बन की विद्युत्-ऋणता उसके सकरण अवस्था पर भी निर्भर करती है, जिसे नीचे दिखाया गया है।

विद्युत्-ऋणता बढ़ती है —————→

सकरण	$sp^3$	$sp^2$	$sp$
$s$ कक्षक की प्रतिशतता	25	33	50

उपरोक्त वर्णन की सहायता से हम ऐसे यौगिकों की ध्रुवता के सम्बन्ध में भी पता लगा सकते हैं जिनके अणुओं में विभिन्न सकरण स्थितियों वाले कार्बन परमाणु होते हैं। जैसे—



सहस्रयोजी बन्ध का ध्रुवण एवं द्विध्रुव आघूर्ण (Polarity of Covalent Bond and Dipole Moment)—आयोडीन मोनोक्लोराइड जैसे बन्ध के दो परमाणुओं के बीच चार्ज के विभाजन के फलस्वरूप द्विध्रुव आघूर्ण ( $\mu$ ) पैदा होता है। यह निम्न प्रकार निकाला जा सकता है

$$\text{द्विध्रुव आघूर्ण } (\mu) = e \times d$$

जहाँ  $e$  = चार्ज स्थिर विद्युत मात्रक (esu) में

और  $d$  = चार्ज केंद्रों की दूरी, एगस्ट्रम मात्रक में

द्विध्रुव आघूर्ण प्रायः डेबाई (debye) मात्रक में प्रदर्शित किया जाता है  
( $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ esu}$ )।

जिस किसी बन्ध में कुछ भी ध्रुवण होता है, उसमें अनुरूप द्विध्रुव आघूर्ण होगा। परन्तु इससे यह निष्कर्ष नहीं निकालना चाहिए कि ऐसे बन्ध वाले यौगिक में सदा ही द्विध्रुव आघूर्ण होगा, क्योंकि किसी अणु का सम्पूर्ण ध्रुवण उसके व्यक्तिगत बन्ध आघूर्णों के सदिश योग (vector sum) पर निर्भर करता है।  $\text{C}^{3+} - \text{Cl}^{3-}$  बन्ध में एक निश्चित द्विध्रुव आघूर्ण है फिर भी  $\text{CCl}_4$  में कोई द्विध्रुव आघूर्ण नहीं पाया जाता है क्योंकि चार  $\text{C}-\text{Cl}$  बन्धों का परिणामी आघूर्ण (resultant moment) शून्य होता है।  $\text{CH}_3\text{Cl}$  व  $\text{CCl}_4$  के द्विध्रुव आघूर्णों की तुलना निम्न प्रकार कर सकते हैं



$$\mu = 1.86 \text{ D}$$



$$\mu = 0 \text{ D}$$

(तीर का सिरा द्विध्रुव के ऋणात्मक भाग का दर्शाता है)

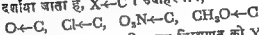
प्रेरणिक प्रभाव (The Inductive Effect)—हम पहले देख चुके हैं कि  $\text{A}-\text{B}$  जैसे सहस्रयोजी बन्ध में यदि A B की अपेक्षा इलेक्ट्रॉनों को अधिक आकर्षित करता है (यानि कि उसकी विद्युत-ऋणात्मकता अधिक होती है) तो समोजी इलेक्ट्रॉन युग्म A की ओर आकर्षित होगा और B से दूर रहेगा। और यदि B, A की अपेक्षा अधिक विद्युत-ऋणी है तो इसके विपरीत होगा। ऐसा होने से बन्ध में, इलेक्ट्रॉनों, का एक स्थान परिवर्तन होगा और ऐसे परिवर्तन को प्रेरणिक प्रभाव कहते हैं।

किसी भी अणु में प्रेरणिक प्रभाव की दिशा हाइड्रोजन की तुलना में तत्व की आपेक्षित विद्युत-ऋणात्मकता के आधार पर आँकी जा सकती है। यदि किसी परमाणु (बन्धवा परमाणु समूह) में हाइड्रोजन परमाणु की अपेक्षा अधिक विद्युत्

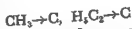
विद्युत्-ऋणात्मकता, प्रेरणिक प्रभाव और रूढ़ आवेश

ऋणात्मक है, तो ऐसा कहा जाता है कि उस परमाणु में ऋणात्मक प्रेरणिक प्रभाव ( $-I$  प्रभाव) होता है और यदि कोई तत्व हाइड्रोजन की अपेक्षा कम विद्युत्-ऋणी है और हाइड्रोजन परमाणु की तुलना में इलेक्ट्रॉनों को अधिक प्रतिकर्षित (repel) करता है, तो उसमें धनात्मक प्रेरणिक प्रभाव ( $+I$  प्रभाव) होता है।

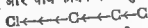
किसी कार्बन परमाणु से जुड़े हुए  $-I$  समूह (X) द्वारा किए गए विस्थापन को इस प्रकार दर्शाया जाता है,  $X \leftarrow C$ । उदाहरणार्थ,



जबकि  $+I$  समूह (Y) द्वारा किए गए विस्थापन को  $Y \rightarrow C$  द्वारा दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ,

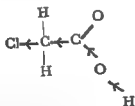


ऐसे इलेक्ट्रॉनीय विस्थापन किसी कार्बन शृंखला पर घटते हुए क्रम में पारगत (transmit) होते हैं और चौथे कार्बन परमाणु तक लुप्त हो जाते हैं। उदाहरणार्थ,

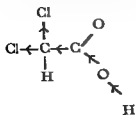


उपरोक्त उदाहरण में तीनों की घटती हुई मजबूती घटते हुए प्रेरणिक प्रभाव को दर्शाती है।

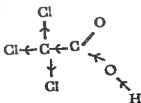
मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल से अधिक प्रबल अम्ल है। इसका कारण है प्रेरणिक प्रभाव। मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल में  $Cl \leftarrow C$  बन्ध में प्रेरणिक प्रभाव कार्बोक्सिलिक हाइड्रोजन परमाणु से इलेक्ट्रॉन ग्रहण करेगा, और इस प्रकार कार्बोक्सिलिक मूलक के हाइड्रोजन परमाणु का प्रोटॉन के रूप में निष्कासन आसान कर देगा। फलस्वरूप अम्ल प्रबल हो जाएगा।



डाइ और ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्लों में प्रेरणिक प्रभाव और अधिक होने के कारण ये अम्ल अधिक प्रबल होते हैं।



डाइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल



ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल

किसी अणु की सामान्य स्थिति में प्रेरणिक प्रभाव पाया जाता है। मूल रूप से यह घटना एक संयोजी बन्ध के माध्यम से ही पाई जाती है। प्रेरणिक प्रभाव में परमाणु न तो इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करता है और न ही त्यागता है, वह केवल युग्म पर या तो आशिक नियन्त्रण छोड़ देता है या प्राप्त करता है।

### इलेक्ट्रोमरी प्रभाव (The electromeric effect)

जब किसी अणु में एक से अधिक बन्ध होते हैं, तो उसमें एक प्रकार की इलेक्ट्रॉन की गति होती है, जो प्रेरणिक प्रभाव से बिल्कुल भिन्न है। इस प्रकार की इलेक्ट्रॉनों की गति को इलेक्ट्रोमरी प्रभाव कहते हैं। इलेक्ट्रोमरी प्रभाव में इलेक्ट्रॉन का पुनः समायोजन (readjustment) होता है जिसके फलस्वरूप अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म का एक स्थान में दूसरे स्थान पर स्थानांतरण हो जाता है। ऐसा होने से एक परमाणु इलेक्ट्रॉन युग्म का सम्पूर्ण नियन्त्रण कर लेता है जोकि पहले दो परमाणुओं के बीच सांझित था।

प्रेरणिक प्रभाव एक स्थायी प्रभाव है जो अणुओं में विद्यमान होता है जबकि इलेक्ट्रोमरी प्रभाव एक अस्थायी प्रभाव है जो रासायनिक अभिक्रिया की अवधि में ही होता है। इलेक्ट्रोमरी प्रभाव में या तो बहुबन्ध के  $\pi$ -इलेक्ट्रॉन या परमाणु के  $p$ -इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन होता है। अब हम एथिलीन और ब्रोमीन की अभिक्रिया पर विचार करते हैं। एथिलीन प्रायः निम्न प्रकार प्रदर्शित की जाती है :



कुछ अभिक्रियाओं में इसे और अधिक सतोषजनक ढंग से इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं

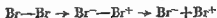


अतः इलेक्ट्रोमरी स्थानांतरण के कारण एथिलीन में ध्रुवीय गुण आ जाता है,

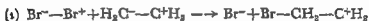


एथिलीन में साधारणतः यह ध्रुवीय गुण नहीं होता है। इसमें यह गुण ब्रोमीन से क्रिया करने के कारण उत्पन्न होता है। अभिक्रिया के मध्य ब्रोमीन अणु भी ध्रुवीय

हो जाता है और वह  $\text{Br}^-$  एवं  $\text{Br}^+$  आयनों में विभक्त (split) होने की कोशिश करता है। इनको निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है :



वास्तव में ब्रोमीन अणुओं में यह परिवर्तन ऐथिलीन के कारण होता है, ठीक उसी प्रकार जिस प्रकार ऐथिलीन के अणु में ब्रोमीन ध्रुवण पैदा करता है। दूसरे शब्दों में ऐथिलीन और ब्रोमीन जब आपस में क्रिया करते हैं, तो प्रत्येक एक-दूसरे के अणुओं का ध्रुवण करते हैं। इस प्रकार ध्रुवीय ब्रोमीन अणु ध्रुवीय ऐथिलीन अणु से निम्न दो पदों में क्रिया करेगा।



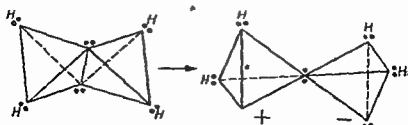
इस प्रकार की अभिक्रिया की क्रियाविधि के पक्ष में निम्न प्रमाण दिए जा सकते हैं

(अ) जब क्रिया पात्र की दीवारों पर कोई ध्रुवीय यौगिक जैसे स्टिअरिक अम्ल उपस्थित रहते हैं, तब शुष्क ब्रोमीन के वाष्प ऐथिलीन से अति शीघ्रता से क्रिया करते हैं। ध्रुवीय यौगिक इलेक्ट्रॉनीय स्थानांतरण अथवा इलेक्ट्रोमरी प्रभाव उत्पन्न कर सकता है।

(ब) जब ऐथिलीन का  $\text{NaCl}$  युक्त ब्रोमीन जल से ब्रोमीनीकरण कराया जाता है तो  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$  और  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$  उत्पाद के रूप में मिलते हैं। ब्रोमीन और  $\text{NaNO}_3$  की क्रिया से ऐथिलीन कुछ मात्रा में  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$  भी बनाता है।

उपरोक्त परिणाम इस प्रकार समझाए जा सकते हैं कि क्रिया के दूसरे पद में  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  या  $\text{NO}_2^-$  का योग होता है और ब्रोमीन के दोनों परमाणु ऐथिलीन अणु से एक साथ संयोग नहीं करते। इससे यह भी स्पष्ट है कि ऐथिलीन और ब्रोमीन का योग एक विशेष इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया क्रियाविधि द्वारा होता है।

जब ऐथिलीन ब्रोमीन से अभिक्रिया करती है तब निम्न मॉडलों द्वारा इलेक्ट्रोमरी प्रभाव दर्शाया जा सकता है



चित्र 10-1 ऐथिलीन में इलेक्ट्रोमरी प्रभाव का यांत्रिकी स्पष्टीकरण



**रूढ़ चार्ज (Formal Charge)** — किसी अणु के परमाणुओं का उनके स्वतन्त्र परमाणुओं की अपेक्षा आवेश का ऋणात्मक अथवा धनात्मक आधिक्य (excess) जो कल्पित इलेक्ट्रॉनों की अवस्था को बतलाता है, रूढ़ आवेश कहलाता है।

किसी परमाणु के अग्योरी इलेक्ट्रॉन तथा आधे संयोजी इलेक्ट्रॉनों के योग को, बाह्य कोश के कुल इलेक्ट्रॉनों में से घटाने पर परमाणु का रूढ़ आवेश आ जाता है। गणितानुसार,

$$F = K - \left( u + \frac{s}{2} \right)$$

जहाँ

$F$  = परमाणु का रूढ़ चार्ज

$K$  = बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$u$  = अयुग्मित (unshared) इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$s$  = युग्मित (shared) इलेक्ट्रॉनों की संख्या

अब हम यहाँ पर कार्बन की चारों ही स्पीसीज में कार्बन परमाणु पर रूढ़ आवेश निकालेंगे, जिससे कि इन पर उपस्थित आवेश का भली प्रकार ज्ञान हो जावे।

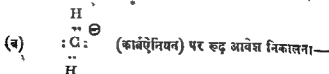


हम जानते हैं कि C परमाणुओं के बाह्यतम कोश में चार इलेक्ट्रॉन होते हैं। इसलिए  $K=4$ , यहाँ अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या ( $u$ ), जैसा कि सूत्र से विदिन है, शून्य है। युग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या ( $s$ ) = 6।

∴ सूत्र की सहायता से,

$$\begin{aligned} F &= K - \left( u + \frac{s}{2} \right) \\ &= 4 - \left( 0 + \frac{6}{2} \right) \\ &= -1 \end{aligned}$$

अतः कार्बोनियम आयन के कार्बन पर एक धन आवेश होता है।



$$\begin{aligned} \text{यहाँ} \quad F &= K - \left( u + \frac{s}{2} \right) \\ &= 4 - \left( 2 + \frac{2}{2} \right) \\ &= -1 \end{aligned}$$

इसलिए कार्बोएनियन के कार्बन पर एक ऋण आवेश होता है।

(स) मेथिल मुक्त मूलक,  $\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot$  पर रुद्ध आवेश निकालना—

$$\begin{aligned} \text{यहाँ} \quad F &= K - \left( u + \frac{s}{2} \right) \\ &= 4 - \left( 1 + \frac{2}{2} \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

अतः मेथिल मुक्त मूलक पर दून्य चार्ज होता है अर्थात् जैसा पहले बताया जा चुका है वे उदासीन स्पीशीज है।

(व) कार्बोन,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$  पर रुद्ध आवेश निकालना —

$$\begin{aligned} \text{यहाँ} \quad F &= K - \left( u + \frac{s}{2} \right) \\ &= 4 - \left( 2 + \frac{2}{2} \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

अतः इन स्पीशीज पर भी कोई आवेश नहीं होता है।

### प्रश्न

1. निम्न पर संक्षेप में टिप्पणी लिखो :—

- (अ) प्रेरणिक प्रभाव (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)  
(ब) इलेक्ट्रोमरी प्रभाव (स) विद्युत् ऋणात्मकता

2. निम्न अम्लों को उनके अम्ल सामर्थ्य के अवरोही क्रम में व्यवस्थित करो :

ट्राइक्लोरो ऐमिटिक अम्ल, एसीटिक अम्ल, मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल, प्रोपियोनिक अम्ल।

3. (अ) रुद्ध चार्ज के बारे में क्या समझते हो ? (ब) निम्न स्पीशीज में कार्बन पर रुद्ध चार्ज निकालो :

(i) कार्बोनियम आयन (ii) कार्बोएनियन (iii) मुक्त मूलक

(ब) निम्न अणुओं में नाइट्रोजन परमाणु पर रुद्ध चार्ज की गणना कीजिए :—

(a)  $\text{NH}_2\text{NH}_2$

(ii)  $\text{NCl}_3$

(iii)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

4 व्याख्या कीजिए कि क्यों :—

- (i) मेथेन अध्रुवीय है जबकि मेथिल क्लोराइड ध्रुवीय है ।
- (ii)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  की तुलना में  $\text{CH}_3\text{Br}$  का द्विध्रुव आघूर्ण कम है ।
- (iii) कार्बन टेट्राक्लोराइड अध्रुवीय है जबकि क्लोरोफॉर्म में कुछ द्विध्रुव आघूर्ण होता है ।
- (iv) नाइट्रो समूह इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी है ।
- (v) ऐल्किल हेलाइड में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन क्रियाविधि होती है ।
- (vi) ऐसीटिक अम्ल क्लोरो ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा दुर्बल अम्ल है ।

5. निम्न को उचित उदाहरण देकर समझाइये :—

- (i) प्रेरणिक प्रभाव
- (ii) सहसंयोजी बन्ध में ध्रुवण
- (iii) रुढ़ आवेश ।

6 (अ) निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखो :—

- (i) कार्बन-हैलोजन बन्ध की ध्रुवता
- (ii) रुढ़ आवेश ।

(ब) कारण सहित निम्न सत्य समझाओ :—

- (i) फार्मिक अम्ल ऐमीटिक अम्ल से अधिक सामर्थ्यशील होता है ।  
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

- (ii) क्लोरोऐमीटिक अम्ल ऐसीटिक अम्ल से अधिक शक्तिशाली होता है ।

[राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, 1972 (पूरक परीक्षा)]

- (iii)  $\text{RNH}_2$  की बेसिक प्रकृति  $\text{NH}_3$  की तुलना में अधिक होती है यदि R एक ऐल्किल ग्रुप है तो और यदि R क्लोरीन है तो यह कम बेसिक होगा ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

## पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्न

(Halogen Derivatives of the Paraffins)

जब पैराफिन्स में एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं का हैलोजेन परमाणुओं से प्रतिस्थापन होता है, तो परिणामी यौगिकों को 'पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्न' कहते हैं। अणु में हैलोजेन परमाणु संख्या की उपस्थिति के अनुसार इन्हें एक (मेनो), दो (डाइ), तीन (ट्राइ), आदि प्रतिस्थापन उत्पादों में विभाजित करते हैं।

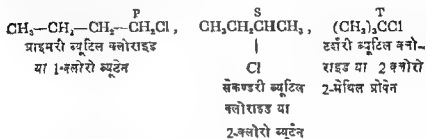
पैराफिन्स के एक हैलोजेन व्युत्पन्न (Mono-Halogen Derivatives of Paraffins) :

एक हैलोजेन व्युत्पन्नों का नामकरण ऐल्किल मूलक के अनुसार होता है।

ऐल्किल हैलाइड्स के आणविक सूत्र व नाम		आई०यू०पी०ए०सी० नाम	बदथनाक
$\text{CH}_3-\text{Cl}$	मेथिल क्लोराइड	क्लोरो मेथेन	$-24.0^\circ \text{ सें०}$
$\text{CH}_3-\text{Br}$	मेथिल ब्रोमाइड	ब्रोमो मेथेन	$4.5^\circ \text{ सें०}$
$\text{CH}_3-\text{I}$	मेथिल आयोडाइड	आयोडो मेथेन	$45.0^\circ \text{ सें०}$
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Cl}$	एथिल क्लोराइड	क्लोरो एथेन	$12.5^\circ \text{ सें०}$
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}$	एथिल ब्रोमाइड	ब्रोमो एथेन	$38.5^\circ \text{ सें०}$
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{I}$	एथिल आयोडाइड	आयोडो एथेन	$72.0^\circ \text{ सें०}$

उपरोक्त यौगिकों के सूत्र से स्पष्ट है कि Cl, Br या I परमाणु मेथिल या एथिल समूहों से श्रृंखलित हैं, अतः पैराफिन्स के एक हैलोजेन व्युत्पन्नों को 'ऐल्किल

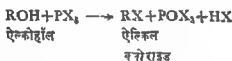
हेलाइड्स" भी कहते हैं। जब हैलोजेन प्राइमरी कार्बन पर सलगित होता है तो उसे प्राइमरी हेलाइड कहते हैं, जब सेकण्डरी कार्बन परमाणु पर जुड़ा होता है तो उसे सेकण्डरी हेलाइड और जब यह टर्शरी कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है तो उसे टर्शरी हेलाइड कहते हैं। उदाहरणार्थ,



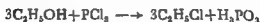
सभी एक (मोनो) हैलोजेन व्युत्पन्न तत्वोंकी महत्व के हैं, अतः उपनिगत सदस्यों का विस्तार में वर्णन किया गया है।

### बनाने की सामान्य विधियाँ (General Methods of Preparation)

(1) ऐल्केनॉल्स पर फॉस्फोरस हैलाइड्स की क्रिया से—ऐल्कोहॉलों पर फॉस्फोरस हैलाइड्स की अभिक्रिया से ऐल्किल हैलाइड्स बनाए जाते हैं।



$\text{PCl}_3$  या  $\text{PCl}_5$  की क्रिया से मेथिल या एथिल ऐल्कोहॉल संगत (corresponding) क्लोराइड देते हैं, जैसे



इस विधि में ब्रोमाइड्स या आयोडाइड्स बनाने के लिए फॉस्फोरस हैलाइड्स का ही प्रयोग करना आवश्यक नहीं है। फॉस्फोरस हैलाइड्स के स्थान पर सीधे लाल फॉस्फोरस और ब्रोमोन अथवा आयोडीन के मिश्रण की मेथिल अथवा एथिल ऐल्कोहॉल पर अभिक्रिया से मेथिल या एथिल ब्रोमाइड अथवा आयोडाइड आसानी से प्राप्त होते हैं।

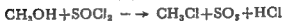
(2) ऐल्केनॉल्स पर थायोनिट क्लोराइड की अभिक्रिया से—जब थायोनिट क्लोराइड ( $\text{SOCl}_2$ ), ऐल्कोहॉल और विरिडीन का तुल्य मात्राओं में

तम्बे समय (कई घंटे) के लिए पश्चवाही आसवन किया जाता है, तो ऐलिकल क्लोराइड्स आसानी से बन जाते हैं। पिरिडीन की उपस्थिति में थायोनिल क्लोराइड का Cl-परमाणु ऐल्कोहॉल के हाइड्रॉक्सी समूह ( $-\text{OH}$ ) को प्रतिस्थापित कर देता है।

पिरिडीन

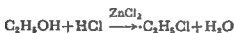
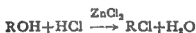


पिरिडीन



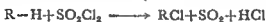
यद्यपि थायोनिल ब्रोमाइड अस्थिर होता है, व थायोनिल आयोडाइड का अस्तित्व नहीं होता, अतः इस विधि से ऐलिकल ब्रोमाइड्स या आयोडाइड्स नहीं बनाए जा सकते।

(3) ऐल्केनॉल्स पर हैलोजेन अम्लों की अभिक्रिया से—निर्जल ज़िंक क्लोराइड (निर्जलीकारक) या सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की उपस्थिति में (यह उत्प्रेरक की तरह क्रिया करता है) ऐल्कोहॉल्स पर हैलोजेन अम्लों की क्रिया से भी ऐलिकल हैलाइड्स बनाये जा सकते हैं। जैसे

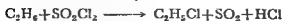


(4) ऐल्केन्स से—(अ) सल्फ्यूरिल क्लोराइड की सहायता से ऐल्केन्स का सीधा क्लोरीनीकरण हो सकता है। लेकिन अभिक्रिया केवल प्रकाश तथा सूक्ष्म मात्रिक वायविक पराक्साइड (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में ही होती है।

पराक्साइड



पराक्साइड



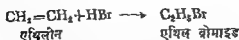
(ब) ऐल्केन्स के हैलोजेनीकरण से भी ऐलिकल हैलाइड्स प्राप्त होते हैं।



जहाँ  $\text{X} = \text{Cl}$  या  $\text{Br}$

यह क्रिया मुक्त मूलक त्रियाविधि द्वारा होती है जैसा कि ऐल्केन्स के अध्याय में भी समझाया जा चुका है।

(5) ऐल्कोहल से—ऐल्कोहल एक अणु हाइड्रोजन-हैलाइड से योजित होकर विशेषतः से किसी धात्विक तत्व उत्प्रेरक की उपस्थिति में, ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं। जैसे



(6) ऐल्किल हैलाइडों के हैलोजेन विनिमय द्वारा—ऐल्किल आयोडाइड सामान्यतः पर संयुक्त क्लोराइड या ब्रोमाइड पर, ऐसीटोन या मेथिल ऐल्कोहाल में, सोडियम या पोटेशियम आयोडाइड की अभिक्रिया से बनाये जाते हैं।



इसी प्रकार ऐल्किल आयोडाइड पर  $\text{AgF}$  की क्रिया से ऐल्किल फ्लोराइड बनते हैं।



(7) मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्लों से (हुन्ड्रिकर अभिक्रिया) (Hunsdiecker reaction)—यह ऐल्किल ब्रोमाइड बनाने की एक अच्छी विधि है। जब मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्ल के मिल्डर तत्वों को ब्रोमीन से अभिकृत कराते हैं तो 60-90% तक ऐल्किल ब्रोमाइड बनता है। इस अभिक्रिया को हुन्ड्रिकर अभिक्रिया कहते हैं।



गुण : भौतिक—मेथिल क्लोराइड, मेथिल ब्रोमाइड तथा एथिल क्लोराइड सामान्य ताप पर गैस होती हैं। मेथिल आयोडाइड, एथिल ब्रोमाइड तथा आयोडाइड मधुर गंध वाले द्रव हैं।

रासायनिक—रासायनिक अभिक्रियाएँ इनकी समान होती हैं, लेकिन अभिक्रियाशीलता समान नहीं होती। अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है—आयोडाइड > ब्रोमाइड > क्लोराइड। प्रयोगों द्वारा यह ज्ञात किया गया है कि जहाँ समान ऐल्किल मूलक विभिन्न हैलोजेन परमाणुओं से संलग्न हो, तो  $\text{C}-\text{I}$  बंध-विच्छेद में न्यूनतम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अर्थात् ऐल्किल आयोडाइड सर्वाधिक क्रियाशील एवं क्लोराइड न्यूनतम क्रियाशील होते हैं। ऐल्किल ब्रोमाइड दोनों के मध्यवर्ती हैं। ऐल्किल हैलाइड सहसंयोजक यौगिक हैं। अतः जब या अन्य किसी विलयनकारी विलायकों (Ionising solvents) में अविलेय और कार्बनिक विलायकों में विलेय हैं। क्योंकि ऐल्किल यौगिक सहसंयोजक यौगिक हैं, अतः ये  $\text{AgNO}_3$  के जलीय विलयन की अभिक्रिया से सिल्वर हैलाइड का अवक्षेप नहीं देते हैं।

ऐल्किल हैलाइड अनेक अभिक्रियाएँ करते हैं, अतः कार्बनिक संश्लेषणों में वे अत्यन्त उपयोगी अभिकर्मक हैं।





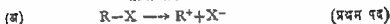
ऐरिस हैलाइड प्रायः इस प्रकार की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ नहीं देते।

इस प्रकार की अभिक्रिया को  $S_N$  ( $S$  का प्रयोग प्रतिस्थापन के लिए और  $N$  का प्रयोग न्यूक्लियोफिलिक के लिए किया गया है) अभिक्रिया कहते हैं।

✓  $S_N$  अभिक्रियाओं की क्रियाविधि

उपरोक्त अभिक्रिया (1) निम्न दो प्रकार (अ) व (ब) से हो सकती है :

धीमी गति

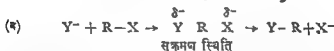
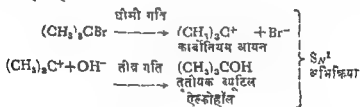


त्तीव्र गति



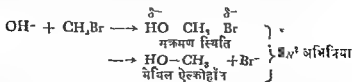
इस अभिक्रिया के प्रथम पद में कार्बोनियम आयन बनता है। इस क्रियाविधि में कार्बोनियम आयन बनना सम्पूर्ण क्रिया की दर निर्धारक अवस्था (rate determining stage)\* है और इसे  $S_N^1$  (प्रतिस्थापन, न्यूक्लियोफिलिक, एक-अणुक) क्रियाविधि कहते हैं।

क्षारीय माध्यम में तृतीयक ब्यूटिल हैलाइड्स का जल-विश्लेषण इसी क्रियाविधि द्वारा होता है।



इस क्रियाविधि में एक मक्रमण यौगिक (intermediate compound) बनता है। यहाँ पुराने बन्धों का टूटना और नये बन्धों का बनना साथ साथ होना है और इसे  $S_N^2$  (प्रतिस्थापन, न्यूक्लियोफिलिक, द्विअणुक) क्रियाविधि कहते हैं।

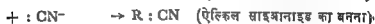
क्षारीय माध्यम में मथिल हैलाइड्स का जल-विश्लेषण इसी क्रियाविधि द्वारा होता है।



\*विस्तार के लिए किसी भी नैतिक रसायन की पुस्तक में रासायनिक अभिक्रियाओं की कार्बोनेट्स (अणुगति) का अध्ययन देखो।

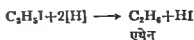
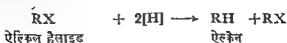
प्राइमरी हैलाइड्स की सभी अभिक्रियाएँ, जो नीचे दी गई हैं,  $S_N^2$  क्रिया-विधि द्वारा होती हैं।

ऐल्किल हैलाइड्स की न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के उदाहरण—

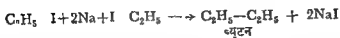
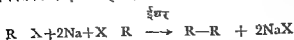


ऊपर लगभग सभी मुख्य-मुख्य अभिक्रियाओं की क्रियाविधि के बारे में बताया जा चुका है। अब हम यहाँ इन्हीं गुणों को बिना क्रियाविधि दिए विस्तार में समझाएंगे।

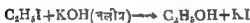
(1) ऐल्केन्स का निर्माण—(अ) नवजात हाइड्रोजन द्वारा ऐल्किल हैलाइड्स संगत पैराफिन्स में बदल जाते हैं। कार्य के लिए आवश्यक नवजात हाइड्रोजन  $C_2H_5OH$  व धात्विक  $Na$ ; टिन व  $HCl$ ,  $Zn$  व  $HCl$  या यकद-ताम्र धूम व ऐल्केहॉल आदि की अभिक्रियाओं से प्राप्त की जाती है।



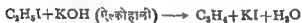
(ब) ऐल्किल हैलाइड्स वुर्ट्स अभिक्रिया करते हैं। यह अभिक्रिया शुष्क ईथरीय विलयन में ऐल्किल हैलाइड तथा धात्विक सोडियम में होती है।



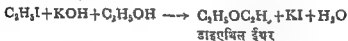
(2) ऐल्कोहॉल का निर्माण—आर्द्र  $Al_2O_3$  या सारो के जलीय विलयन के साथ उवाले जाने पर इनका शीघ्रता से ऐल्कोहॉल में जलीय अपघटन हो जाता है। इन अभिक्रिया में हेनोजन परमाणु हाइड्रॉक्सी समूह ( $-OH$  बग) से प्रतिस्थापित होकर ऐल्कोहॉल बनाते हैं।



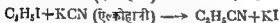
(3) ऐल्कोहॉल का निर्माण—एथिल ऐल्कोहॉल को  $KOH$  के साथ उवाले जाने पर ऐल्किल हैलाइड में ओलिफिन बनाते हैं।



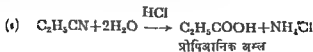
टिप्पणी—एथिल हैलाइड में निम्न संयोजन के अनुसार अधिक अणु में डाइ-एथिल ईथर देते हैं।



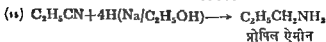
(4) ऐल्किल साइआनाइड का निर्माण—ऐल्किल हैलाइड को जलीय या एथिल ऐल्कोहॉली  $KCN$  के विलयन के साथ गम करने पर ऐल्किल साइआनाइड प्राप्त होते हैं।



ऐल्किल साइआनाइड बहुत महत्वपूर्ण यौगिक है। ये अम्ल, ऐमीन आदि यौगिकों के बनाने के उपयोग में आते हैं।

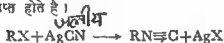


अपचयन



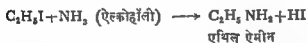
क्योंकि ऐल्किल हैलाइड के ऐल्किल साइआनाइड में परिवर्तन होने पर प्रारम्भिक कार्बनिक यौगिक के अणु में एक कार्बन परमाणु बढ़ जाता है, अतः यह क्रिया सजातीय श्रेणी में चढ़ने अर्थात् निम्न समजात के उच्च समजात में स्थानांतरण का साधन है (सतृप्त मोनोहाइड्रिक ऐल्काहॉल्स के अध्याय में मेथिल ऐल्कोहॉल का एथिल ऐल्कोहॉल में रूपांतरण देखो)।

(5) ऐल्किल आइसोसाइआनाइड का निर्माण—जलीय या ऐल्कोहॉली  $\text{AgCN}$  के विलयन को ऐल्किल हैलाइड के साथ गर्म करने पर ऐल्किल आइसो-साइआनाइड प्राप्त होते हैं।



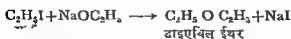
एथिल आइसो-  
साइआनाइड

(6) ऐमीन्स का निर्माण—जब ऐल्किल हैलाइड अधिक दाब पर अमोनिया के एथिल ऐल्कोहॉली विलयन के साथ गर्म किए जाते हैं, तो प्राथमिक ऐमीन्स प्राप्त होती हैं। इस अभिक्रिया में हैलोजेन परमाणु ऐमीनो ( $-\text{NH}_2$ ) समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।



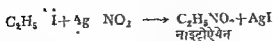
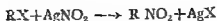
एथिल ऐमीन

(7) ईथर्स का निर्माण—जब ऐल्किल हैलाइड सोडियम ऐल्कोक्साइड के साथ गर्म किए जाते हैं, तो ईथर प्राप्त होते हैं। (ऐल्कोहॉल के  $\text{Na}$  या  $\text{K}$ -व्युत्पन्न को ऐल्कोक्साइड कहते हैं)। यह अभिक्रिया “विलियमसन-सहलेषण” कही जाती है।



डाइएथिल ईथर

(8) नाइट्रोपैराफिन्स का निर्माण—जब  $\text{AgNO}_2$  के साथ ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया होती है, तो नाइट्रोपैराफिन्स प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया में हैलोजेन परमाणु, नाइट्रो ( $-\text{NO}_2$ ) समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

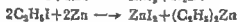


(8) ऐल्किल नाइट्राइट्स का निर्माण—जब ऐल्किल हैलाइड्स की पोटेशियम नाइट्राइट से अभिक्रिया होती है तो ऐल्किल नाइट्राइट्स प्राप्त होते हैं।



एथिल नाइट्राइट

(10) जिंक डाइऐल्किल्स (फ्रेन्कलैंड्स-अभिकर्मक) का निर्माण—जब ऐल्किल आयोडाइड्स (बलाराइड्स व ब्रोमाइड्स जिया नहीं करते) ताजा बनी हुई जिंक रेतन से  $CO_2$  के वातावरण में अभिक्रिया करते हैं, तो  $Zn$  डाइऐल्किल्स प्राप्त होते हैं।



डाइएथिल जिंक

(11) ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड्स (ग्रोन्गर अभिकर्मक) का निर्माण—जब ऐल्किल हैलाइड्स की  $Mg$  के बारीक चूर्ण से शुष्क ईथरीय विलयन में अभिक्रिया होती है तो ऐल्किल  $Mg$ -हैलाइड्स (ग्रोन्गर अभिकर्मक) बनते हैं।



एथिल मैग्नीशियम

आयोडाइड

ये यौगिक सांश्लेषिक कार्बनिक रसायनज्ञ के हाथ के महत्वपूर्ण औजार हैं।

(12) एस्टर का निर्माण—कार्बनिक अम्लों के रजत लवण जब एल्कोहॉली विलयन में ऐल्किल हैलाइड्स से अभिक्रिया करते हैं, तो एस्टर बनते हैं।

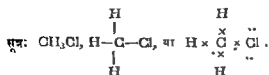


एथिल ऐसोरेट

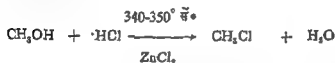
उपयोग—ये साधारणतया कार्बनिक रसायन में सांश्लेषिक-अभिकर्मकों (synthetic reagents) के रूप में प्रयुक्त होते हैं। मेथिल तथा एथिल बलाराइड्स स्थानीय निश्चेतका के रूप में भी काम आते हैं।

### कुछ व्यक्तिगत सदस्य

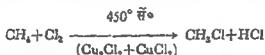
क्लोरो मेथेन, मेथिल क्लोराइड



बनाने की विधियाँ—(i) व्यापारिक निर्माण में निजॉन  $\text{ZnCl}_2$  की उपस्थिति में  $\text{HCl}$  गैस को  $340\text{--}350^\circ \text{ सें.}$  पर, मेथिल ऐल्कोहॉल पर क्रिया से बनाई जाती है।



(ii) यह हाइड्रोजन से तनुकृत क्लोरीन एवं मेथेन की अभिक्रिया से भी तैयार की जाती है। प्रक्रम को इस प्रकार नियंत्रित किया जाता है कि अधिक अणु में मेथिल क्लोराइड की ही प्राप्ति हो। मेथेन शुष्क क्लोरीन के साथ 10 : 1 के अनुपात (आयतनात्मक) में मिलाई जाती है तथा मिश्रण  $450^\circ \text{ सें.}$  पर आंशिक अपचित गैसीय क्लोराइड (उत्प्रेरक) पर से प्रवाहित किया जाता है। अभिक्रिया 20 सेकंड से अधिक नहीं होने दी जाती है।



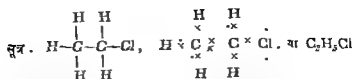
(iii) ट्राइमेथिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अधिक दाब पर गरम करने से भी यह प्राप्त होती है।



गुण एवं उपयोग—यह रंगहीन गैस है। क्वथनांक  $-24^\circ \text{ सें.}$  है। जल में विनैय है लेकिन एथिल ऐल्कोहॉल में अत्यन्त शीघ्रता से विलेय है। यह ऐस्किल हैलाइड्स की सभी सामान्य क्रियाएँ दिखाती है।

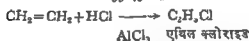
यांत्रिक रेफ्रिजरेटो में यह प्रशीतक के रूप में काम में आती है। यह निम्न ताप विलायक (Low Temperature Solvent) एवं मेथिल सेनसोस के निर्माण में मेथिलन-कारक (Methylating agent) के रूप में भी काम आती है।

## क्लोरोएथेन, एथिल क्लोराइड

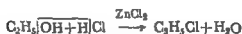


बनाने की विधि—(i) यह व्यापार में एथिलीन पर  $\text{AlCl}_3$  की उपस्थिति में  $35-40^\circ$  से० पर  $\text{HCl}$  गैस की अभिक्रिया से बनाई जाती है।

$35-40^\circ$  से०

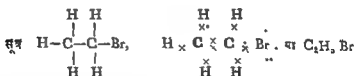


(ii) अधिक दाब पर 95%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  तथा  $\text{HCl}$  गैस के मिश्रण को  $145^\circ$  से० पर 45%  $\text{ZnCl}_2$  विलयन युक्त अभिक्रिया पात्र (Reactor) में प्रवाहित करने पर भी यह तैयार होती है।

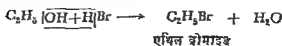
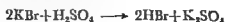


गुण तथा उपयोग—यह रंगहीन, रोचक गंध वाली गैस है। क्वथनांक  $12.5^\circ$  से० है। उपरोक्त ऐल्किल हैलाइड्स की सभी क्रियाएँ यह भी दिखाती है। मुख्य रूप से यह टेट्राएथिल लैंड के निर्माण में प्रयुक्त होती है। यह एथिल सेलुलोज बनाने के काम में आती है। प्रशीतक तथा सश्लिष्ट रबर के निर्माण में यह उत्प्रेरक के रूप में भी काम में आती है।

## ब्रोमो एथेन, एथिल ब्रोमाइड



बनाने की विधि—(i) परिशुद्ध ऐल्कोहॉल, सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  तथा  $\text{KBr}$  के मिश्रण के आसवन से प्राप्त होता है।



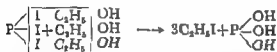




थर्मामीटर लगा देते हैं और अन्तर्वस्तुओं का आगमन  $60^{\circ}$  से  $0^{\circ}$  ( $C_2H_5Br$  का वयथनांक  $38.5^{\circ}$  से  $0^{\circ}$  है) पर किया जाता है। जानृत में एथिल ब्रोमाइड होता है जो कि ग्राही पात्र के पेटे में भारी तैलीय द्रव के रूप में एकत्रित हो जाता है। यह ऐल्कोहॉल,  $HBr$  आदि में विलयित होता है। अब आयुन को पृथक्कारी कीप में डालते हैं तथा एथिल ब्रोमाइड की नीचे की तरह को अशुद्धियों से पृथक् कर लेते हैं। तैलीय द्रव तब  $Na_2CO_3$  के सनु विद्रवण के साथ हिलाया जाता है जिससे  $HBr$  व ऐल्कोहॉल की अशुद्धिया दूर हो जाती हैं।

अन्त में एथिल ब्रोमाइड को जल के साथ घोलते हैं, निजंसीकरण के लिए पयूज किए हुए  $CaCl_2$  के साथ हिलाते हैं और तब पुन आसवन कर लेते हैं। फलतः शुद्ध एथिल ब्रोमाइड प्राप्त होता है।

आयोडो एथेन, एथिल आयोडाइड,  $C_2H_5I$ —आयोडाइड व्युत्पन्न (उदाहरणार्थ  $C_2H_5I$ ) लगभग उपरोक्त प्रकार से ही बनाते हैं। अन्तर केवल इतना होता है कि आयोडीन और लाल फॉस्फोरस प्लास्क में लेते हैं तथा ऐल्कोहॉल टोटीदार कीप से डालते हैं।



गुण तथा उपयोग—एथिल ब्रोमाइड और एथिल आयोडाइड रंगहीन द्रव हैं, वयथनांक क्रमशः  $38.5^{\circ}$  से  $0^{\circ}$  व  $70^{\circ}$  से  $0^{\circ}$  है। ये ऐल्किल हैलाइड्स की सभी सामान्य क्रियाएँ दिखाते हैं। एथिल ब्रोमाइड स्थानीय निश्चेतक (local anaesthetic) के रूप में और एथिलनकारक (ethylating agent) के रूप में कार्बनिक योगिकों के संश्लेषण में प्रयुक्त होता है।

डाइ हैलोजेन व्युत्पन्न (Dihalogen Derivatives)—जब ऐल्केन्स के हाइड्रोजन परमाणु दो हैलोजेन परमाणुओं से प्रतिस्थापित होते हैं, तो डाइ-हैलोजेन व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं।

डाइ-हैलोजेन व्युत्पन्न दो प्रकार के होते हैं —

(1) जेम डाइ-हैलाइड्स (Gem dihalides)—इनमें दोनों हैलोजेन परमाणु एक ही कार्बन परमाणु पर बलवित होते हैं। जैसे

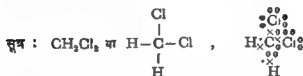
$CH_2Cl_2$  (डाइक्लोरो मीथेन),  $CH_3CHCl_2$  (1, 1-डाइक्लोरो एथेन या एथिलिडीन क्लोराइड) आदि।

(ii) मूलाम डाइ हैलाइड्स (Vicinal dibalides)—इनमें दोनो हैलोजेन परमाणु निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर अलग-अलग सलगित होते हैं। जैसे

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$  (1, 2-डाइक्लोरोएथेन या एथिलीन डाइक्लोराइड),  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$  (1, 2-डाइब्रोमो एथेन या एथिलीन डाइब्रोमाइड) आदि।

कुछ मुख्य डाइ-हैलोजेन व्युत्पन्न निम्न-वर्णित हैं :

डाइक्लोरो मेथेन, मेथिलीन क्लोराइड



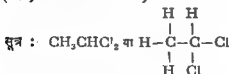
बनाने की विधियाँ—(i) पहले यह व्यापारिक पैमाने पर क्लोरोफॉर्म के आंशिक अपचयन से (एथिल ऐल्कोहॉली विलयन में  $\text{Zn}$  और  $\text{HCl}$  द्वारा) बनाया जाता था।



(ii) व्यापारिक पैमाने पर यह  $\text{CCl}_4$  के अपचयन से (लोहा तथा जल द्वारा) क्लोरोफॉर्म,  $\text{CHCl}_3$  बनाने समय उप-उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

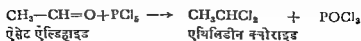
गुण तथा उपयोग—यह एक द्रव है, क्वथनांक  $40.2^\circ \text{C}$  है। औद्योगिक विलायकों के रूप में प्रयुक्त होता है। वातानुकूलन उपकरण (air-conditioning equipment) में यह प्रशीतक के रूप में भी काम आता है। इसकी वाष्प और वायु का मिश्रण विस्फोटक नहीं होता है।

1. 1-डाइक्लोरो एथेन (1, 1-Dichloro ethane) : एथिलिडीन डाइक्लोराइड (Ethylidene dichloride)

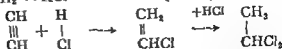


यह एथिलीन क्लोराइड योगिक का समावयवी है।

बनाने की विधियाँ—(i) यह  $\text{CH}_3\text{CHO}$  पर  $\text{PCl}_5$  की अभिक्रिया से प्राप्त होता है।



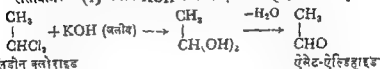
(ii)  $C_2H_2$  पर  $HCl$  की क्रिया से भी यह प्राप्त होता है :



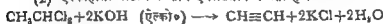
वाइनिल क्लोराइड एथिलिडोन क्लोराइड

गुण . भौतिक—यह रंगहीन द्रव है, क्वथनांक  $58^\circ$  से० है ।

रासायनिक—(1) जलीय  $KOH$  के साथ ऐमेट-ऐलिहाइड बनाती है ।

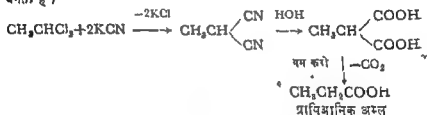


(2) ऐल्कोहॉली पोटार्श के साथ ऐसीटिलीन बनाती है ।

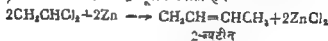


एथिलिडोन क्लोराइड

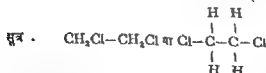
(3)  $KCN$  के साथ क्रिया—यह पोटैशियम साइआनाइड के साथ क्रिया कर एथिलिडोन साइसाइनाइड बनाती है जिसके जल-विश्लेषण से प्रोपियोनिक अम्ल बनता है ।



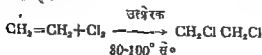
(4)  $Zn$  के साथ क्रिया—2-ब्यूटीन बनाती है ।



1, 2-डाइक्लोरो एथेन, एथिलीन डाइक्लोराइड (Ethylene dichloride)



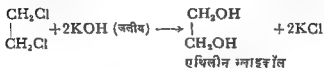
बनाने की विधि—आधार में यह एथिलीन और क्लोरीन के मिश्रण को  $80^\circ-100^\circ$  से० पर कॉपर, सोडा या निजल  $\text{CaCl}_2$  पर प्रवाहित करने से बनाया जाता है ।



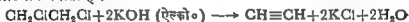
(ii) एथिलीन क्लोरोहाइड्रिन व एथिल क्लोराइड बनाते समय यह उप-उत्पाद (by-product) के रूप में प्राप्त होता है।

गुण भौतिक—यह रंगहीन, अज्वलनशील, तेलीय द्रव है, वन्यनाक  $83.5^{\circ}$  से० है। स्वाद मधुर होता है, लेकिन इसकी वाष्प उत्तजक प्रभाव दिखाती है।

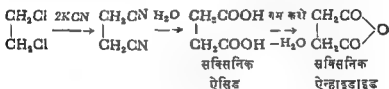
रासायनिक—(1) जलीय KOH के साथ एथिलीन ग्लाइकॉल बनाती है।



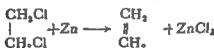
(2) ऐल्कोहॉली KOH के साथ एथिलीन डाइक्लोराइड की भाँति ऐसीटिलीन बनाती है।



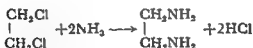
(3) KCN के साथ क्रिया करने और फिर जल विभक्षण करने पर सक्सिनिक अम्ल बनाती है जिसे गर्म करने पर सक्सिनिक एन्हाइड्राइड बनता है।



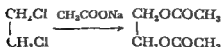
(4) जिंक और मेथनॉल के साथ गर्म करने पर एथिलीन बनाती है।



(5)  $\text{NH}_3$  के साथ  $100^{\circ}$  से० पर गर्म करने पर एथिलीन डाइऐमीन बनाती है।



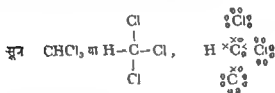
(6) सोडियम ऐसीटेट के साथ गर्म करने पर एथिलीन डाइऐसोटेट बनाती है।



उपयोग—यह तल, बसा, मोम और ग्रीज तथा लैकर के विलायक (lacquer solvent) के रूप में काम आता है।

**पराफिन्स के ट्राइहैलोजेन व्युत्पन्न (Tri-halogen Derivatives of the Paraffins)**—जब ऐल्केन्स के तीनों हाइड्रोजन परमाणु तीन हैलोजेन परमाणुओं से प्रतिस्थापित होते हैं तो ट्राइ हैलोजेन व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं। सबसे मुख्य ट्राइ-हैलोजेन व्युत्पन्न मेथेन के होते हैं। इनमें से क्लोरोफॉर्म ( $\text{CHCl}_3$ ) तथा आयोडो-फॉर्म ( $\text{CHI}_3$ ) जो औषध-कार्यों (medicinal purposes) में बहुतायत से उपयोग में आते हैं, का ही यहाँ हम विस्तार में वर्णन करेंगे।

**क्लोरोफॉर्म (ट्राइ-क्लोरो मेथेन, Chloroform, Tri-chloro methane)**



**हैलोफॉर्म अभिक्रिया (Haloform Reaction)**—यह अभिक्रिया निम्न सज्जना वाले यौगिकों द्वारा दी जाती है —



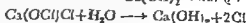
जहाँ  $\text{R}=\text{H}$  परमाणु या ऐल्किन समूह

जब कभी भी उपरोक्त मरजना वाले पदार्थों को हैलोजेन व क्षार के साथ गर्म किया जाता है तो हैलोफॉर्म  $\text{CHX}_3$  प्राप्त होता है, जहाँ  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  या  $\text{I}$  और इस अभिक्रिया का हैलोफॉर्म अभिक्रिया कहते हैं। विशिष्ट अभिक्रियाओं के लिए क्लोरोफॉर्म और आयोडोफॉर्म के बनाने की विधि देखा।

**बनाने की विधि एवं औद्योगिक निर्माण**

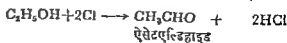
(1) क्लोरोफॉर्म प्रयोगशाला में और व्यापारिक बनाने पर एथिल ऐल्कोहॉल या ऐसीटोन घुल के साथ गर्म करने पर प्राप्त होता है।

**रासायनिक अभिक्रिया की क्रियाविधि (Mechanism)**—विरजक चूर्ण जल के साथ क्रिया कर नवजात क्लोरीन तथा  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  बनाता है।

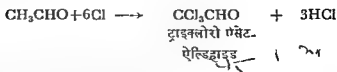


नवजात क्लोरीन का कार्य करती है—

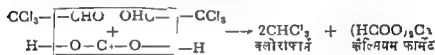
(अ) एथिल एल्कोहॉल को ऐसिटऐल्डिहाइड में उपचित करती है।



(ब) ऐसेटऐलिडहाइड का ट्राइक्लोरो ऐसेटऐलिडहाइड में क्लोरीनीकरण करती है।

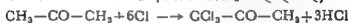


इस प्रकार निमित ट्राइक्लोरो ऐसेटऐलिडहाइड या क्लोरल का  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  द्वारा जलीय-अपघटन होता है व क्लोरोफॉम बनता है।

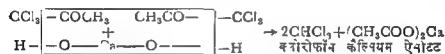


लकिन यदि प्रारम्भिक पदार्थ ऐसीटोन उपयोग में लिया जाता है, तो अभिक्रिया इस प्रकार होती है—

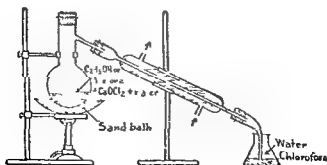
(अ) ऐसीटोन का ट्राइक्लोरो ऐसीटोन में क्लोरीनीकरण (क्योंकि नवजात क्लोरीन के मद आसमीकारक प्रभाव से ऐसीटोन आससीकृत नहीं होता है)—



(ब) ट्राइक्लोरो ऐसीटोन के  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  द्वारा जलीय-अपघटन से क्लोरोफॉम बनाना—



प्रयोगशाला विधि का वर्णन—एक प्राप्ति पात्र तथा सघनित्र से आसजित (Fitted) निकाल नली युक्त गोल पड़े वाला मिलिका फ्लास्क में  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  या  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  विरजन चूर्ण तथा जल के मिश्रण का आसर्वन करने से क्लोरोफॉम



चित्र 11.2. क्लोरोफॉम बनाने की विधि

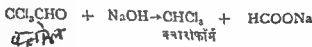
प्राप्त होता है (देखें चित्र 112)। मथनित्र का सिरा ग्राही पात्र में भरे हुए जल में डूबा होता है। फ्लास्क को बालू ऊष्मक पर रग करत है। आरम्भ में अभिक्रिया तेजी से होती है। इस प्रकार निर्मित क्लोरोफॉर्म  $61^{\circ}$  से० पर वाष्पित होता है व वासुत ग्राही पात्र में एकत्रित होता है। क्लोरोफॉर्म जल से भारी व उसमें अभिश्रणीय होने के कारण ग्राही के पेंदे में नीचे बैठ जाता है। जल से यह पृथक्कारी कीप द्वारा अलग किया जाता है तथा तनु NaOH विलयन एवं जल से धोकर मोघन करते हैं। तब यह फ्यूज हुए  $\text{CaCl}_2$  पर सुखाया जाता है। शुष्क क्लोरोफॉर्म का आगे परिशीलन के लिए, पुन जल ऊष्मक पर आसवन किया जाता है।

(2) बड़े पैमाने पर या प्रयोगशाला में यह  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  अथवा  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$  की उपस्थिति में 20% NaCl या KCl के विलयन का वंचुत-अपघटन करने पर भी प्राप्त होता है। वंचुत-अपघटन पर क्लोराइड, क्लोरीन तथा NaOH या KOH देता है। तब क्लोरीन ऐल्कोहॉल या ऐसीटोन से क्रिया कर क्लोरल या ट्राइक्लोरो-ऐसीटोन बनाती है जो कि सार के साथ क्लोरोफॉर्म बनाते हैं। अभिक्रिया की क्रियाविधि ठीक उसी प्रकार की है जैसा कि प्रथम विधि में बताया है।

(3) भाई लोह (moist iron) द्वारा  $\text{CCl}_4$  के आंशिक अपघटन से—



(4) विशुद्ध क्लोरोफॉर्म शुद्ध क्लोरल व शुद्ध NaOH की अभिक्रिया से प्राप्त किया जा सकता है।



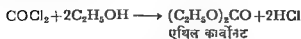
गुण : भौतिक—क्लोरोफॉर्म रंगहीन, मधुर गंधयुक्त द्रव है। जल में अविलेय तथा उससे भारी है। यह अज्वलनशील व महत्त्वपूर्ण निषेधक है। घेतन छो देता है। क्वथनांक  $61^{\circ}$  से० है।

रासायनिक—(1) उपस्रयन—प्रकाश और वायु के अनावरण पर यह उपचित होकर HCl तथा कार्बोनिल क्लोराइड ( $\text{COCl}_2$ ) अर्थात् फॉस्जीन गैस (Phosgene gas) बनाता है। फॉस्जीन अत्यन्त विषाक्त गैस है।



यदि क्लोरोफॉर्म अच्छे डाटदार गहरे भूरे या नीले रंग की बोतल में लगभग 1% एथिल ऐल्कोहॉल के साथ रखा जाय, तो विघात कार्बोनिल क्लोराइड में इसका अपघटन होना रोका जा सकता है। गहरे रंग की बोतल प्रकाश के लिए

आवरण बन जाती है तथा एथिल ऐल्कोहाल सूक्ष्म मात्रा में बनी हुई  $\text{CuCl}_2$  से क्रिया कर अविक्षिप्त एथिल कार्बोनेट बनाता है।

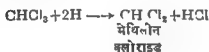


क्लोरोफॉर्म की शुद्धता का परीक्षण—शुद्ध क्लोरोफॉर्म  $\text{AgNO}_3$  विलयन के साथ श्वेत अवक्षेप नहीं देता है जबकि अशुद्ध  $\text{CHCl}_3$  (प्रकाश व वायु के आवरण से उत्पन्न  $\text{HCl}$  तथा  $\text{COCl}_2$  युक्त)  $\text{AgCl}$  का श्वेत अवक्षेप देता है।

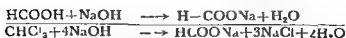
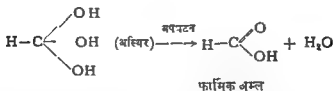
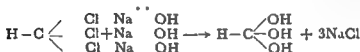
(2) अपचयन—उच्च ताप पर यशद धूल व जल के साथ गर्म किये जाने पर मेथेन प्राप्त होती है।



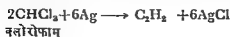
इसके विपरीत  $\text{Zn}$  और  $\text{HCl}$  द्वारा एथिल ऐल्कोहाली विलयन में अपचयन करने से मेथिलीन क्लोराइड प्राप्त होता है।



(3) जल अपघटन—क्लोरोफॉर्म यदि सान्द्र जलीय अथवा ऐल्कोहाली क्षार के साथ उबाला जाय तो इसका फार्मिक अम्ल में जल अपघटन (hydrolysis) हो जाता है

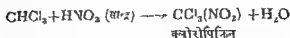


(4) सिल्वर चूर्ण के साथ क्रिया—क्लोरोफॉर्म को रजत-चूर्ण के साथ गर्म करने पर ऐसीटिलीन प्राप्त होती है।



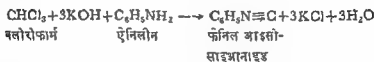


(5) सान्द्र नाइट्रिक अम्ल से क्रिया—सान्द्र  $\text{HNO}_3$  की अभिक्रिया से यह क्लोरोपिक्रिन (Chloropicrin) बनाता है। इस क्रिया में क्लोरोफार्म का  $\text{H}$ -परमाणु नाइट्रो समूह ( $-\text{NO}_2$ ) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

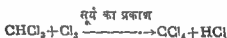


(6) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया या आइसोसाइयानाइड परीक्षण—यह क्लोरोफार्म तथा प्राथमिक ऐमीन (अर्थात् ऐमीनो- $-\text{NH}_2$  समूह वाले यौगिक) की सूक्ष्म परख (delicate test) है।

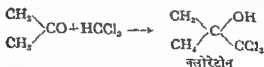
जब थोड़ा सा क्लोरोफार्म, कुछ थूद ऐनिलीन एवं ऐंकोहाली  $\text{KOH}$  के साथ गरम किया जाता है तो फेनिल आइसोसाइयानाइड बनता है। फेनिल आइसोसाइयानाइड शीघ्रता में अपनी अर्वाचक—अभिलाक्षणिक दुर्गन्ध से पहचान लिया जाता है।



(7) क्लोरीन से—सूर्य के प्रकाश में क्लोरीन की अभिक्रिया से यह कार्बन टेट्राक्लोराइड बनाता है।



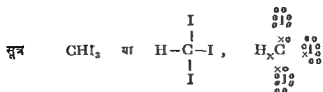
(8) ऐसीटोन के साथ सघनन (Condensation)— $\text{KOH}$  की उपस्थिति में यह ऐसीटोन के साथ आसानी से मघनित होकर क्लोरेटोन (chloroetone) बनाता है। यह निद्राकारी (hypnotic) के रूप में, विशेषकर 'समुद्री बीमारी' में दी जाती है।



उपयोग—यह निम्न कार्यों में उपयोग में आता है—

- (i) ओपघ-कार्यों में निश्चेतक के रूप में।
- (ii) बसा, मोम, रेजिन, रबर आदि के विलायक के रूप में।
- (iii) कीटनाशक के रूप में।
- (iv) प्रयोगशाला में ब्रोमाइड, आयोडाइड आदि के परीक्षण में।

आयोडोफॉर्म, ट्राइआयोडो मेथेन (Iodoform, Tri iodo methane)



बनाने की विधियाँ — आयोडोफॉर्म ऐल्कोहॉल या ऐसीटोन पर आयोडीन एवं दाहक क्षार की अभिक्रिया से तैयार किया जाता है। यह हैलोफॉर्म अभिक्रिया (Haloform reaction) कहलाती है। अभिक्रिया की क्रियाविधि क्लोरोफॉर्म के समान ही है।

आयोडीन की अभिक्रिया निम्न दो प्रकार से होती है

(i) एथिल ऐल्कोहॉल का ऐसेटऐलिडहाइड में उपचयन—



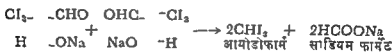
(ii) एसेटऐलिडहाइड का ट्राइ-आयोडो व्युत्पन्न में आयोडीनीकरण—



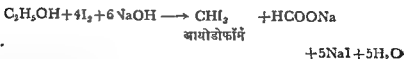
ट्राइआयोडो-

ऐसेटऐलिडहाइड

ट्राइआयोडो ऐसेटऐलिडहाइड का NaOH द्वारा जल-अपघटन होता है ; फलतः आयोडोफॉर्म प्राप्त होता है।



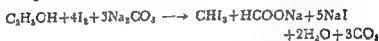
सब पदों को जोड़ने पर—



यदि एथिल ऐल्कोहॉल के स्थान पर ऐसीटोन लिया जाय तो आयोडोफॉर्म इस प्रकार बनता है

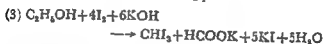


**प्रयोगशाला विधि**—लगभग 25 ग्राम सोडियम कार्बोनेट 10 मिली जल में घोलेते हैं। विलयन को 250 मिली क्षमता वाले गोल पेंदी वाले फ्लास्क में लेकर 20 मिली एथिल ऐल्कोहॉल अथवा ग्लिसरीन के साथ हिलाते हैं। मिश्रण को लगभग 70° से० तक गर्म करते हैं, व शर्त शर्त लगभग 15 ग्राम चूर्णित आयोडीन डालते हैं। जब आयोडीन का रंग अप्रकट हो जाता है, द्रव को ठंडा करते हैं,  $\text{CHI}_3$  के पीले क्रिस्टल भूलय हो जाते हैं। इन्हें छानते हैं, जल में धोकर एथिल ऐल्कोहॉल द्वारा इनका पुनः क्रिस्टलन कर लेते हैं।



**औद्योगिक निर्माण**—एथिल ऐल्कोहॉल या ग्लिसरीन मिले हुए KI के जलीय विलयन का प्रक्षालन-अपघटन करने में आयोडोफॉर्म का बहुमान निर्माण किया जाता है। वैद्युत अपघटन के समय ताप 70° से० रखा जाता है। आयोडीन ऐनोड पर तथा KOH कैथोड पर बनता है। इस प्रकार उत्पन्न आयोडीन तथा KOH, एथिल ऐल्कोहॉल अथवा  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$  में उपरोक्त क्रियाविधि से अभिक्रिया कर आयोडोफॉर्म बनाते हैं।

**वैद्युत अपघटन के समय की अभिक्रियाएँ—**

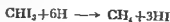


(क्रियाविधि उपरोक्त प्रकार की ही है।)

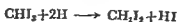
**गुण भौतिक**—आयोडोफॉर्म पीले चतुरस्र क्रिस्टल (Hexagonal Crystals) बनाता है। इसका गलनांक 119° से० है। इसकी विशेष गंध (characteristic smell) होती है। उस में अविलेय लेकिन ऐल्कोहॉल में विलेय है। मुक्त आयोडीन निकलने के कारण यह पूतिरोधी (antiseptic) गुण भी रखता है।

**रासायनिक**—रासायनिक गुणों में यह क्लोरोफॉर्म से निकटता से मिलता है।

(1) **अपघटन**—(अ) यशद धूल व जल के साथ उच्च ताप पर गर्म किए जाने पर मेथेन बनाता है (अपघटन)।

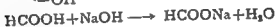
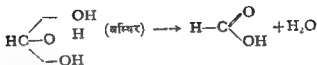
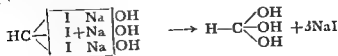


(ब) लेकिन यदि Zn व HCl के साथ गर्म किया जाय तो सविलिन आयोडाइड बनती है।



पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्न

(2) क्षार विलयन के साथ क्रिया—जब आयोडोफॉर्म सान्द्र विलयन (जलीय अवस्था ऐल्कोहॉली) के साथ उबाला जाता है, तो ऐल्कीनी-फॉर्मेट उत्पन्न होता है।



सब पदों को जोड़ने पर,



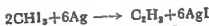
(3) कार्बिलऐमीन या आइसोसाइआनाइड अभिक्रिया—जब आयोडोफॉर्म कुछ बूँद ऐनिलीन तथा ऐथिल ऐल्कोहॉली KOH विलयन के साथ गर्म किया जाता है, तो फेनिल आइसोसाइआनाइड बनता है (CHCl<sub>3</sub> की भाँति)।



फेनिल

आइसोसाइआनाइड

(4) रजत चूर्ण के साथ—रजत चूर्ण के साथ गर्म करने पर ऐसीटिलीन बनती है।



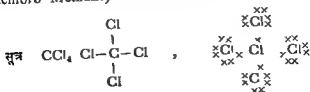
(5) सिल्वर नाइट्रेट के साथ—AgNO<sub>3</sub> विलयन के साथ यह, मुक्त आयोडीन निकालने के कारण, AgI का पीला अवक्षेप देता है।

उपयोग—यह पूतिरोधी के रूप में प्रयोग में आता है।

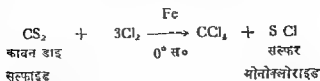
टेट्रा हैलोजेन व्युत्पन्न (Tetra halogen Derivatives)

जब ऐल्केन्स के चार H परमाणु चार हैलोजेन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं, तो टेट्रा हैलोजेन व्युत्पन्न बनते हैं। टेट्रा हैलोजेन व्युत्पन्न में सबसे मुख्य व्युत्पन्न कार्बन टेट्रा क्लोराइड, CCl<sub>4</sub> है।

कार्बन टेट्रा क्लोराइड, टेट्राक्लोरो मीथेन (Carbon Tetrachloride, Tetrachloro Methane)

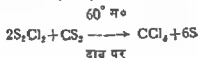


बनाने की विधि—(1) लोह चूण उत्प्रेरक की उपस्थिति में यह  $\text{CS}_2$  व  $\text{Cl}_2$  की क्रिया द्वारा बड़ पैमाने पर बनाया जाता है।



दोनों द्रव उत्पाद आसवन द्वारा पृथक किए जाते हैं।

सल्फर मोनोक्लोराइड ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) अधिक  $\text{CS}_2$  से क्रिया कर  $\text{CCl}_4$  बनाता है।



शीतलीकरण पर अधिकांश गंधक का अवक्षेपण हो जाता है व अधिप्लुट द्रव (supernatant liquid) का प्रभाजी आसवन कर लिया जाता है।

(2) मेथेन के  $2^\circ 40' - 400^\circ$  में पर क्लोरीनीकरण से तथा क्लोरीनीकृत मेथेन के प्रभाजी आसवन से भी  $\text{CCl}_4$  प्राप्त होता है।

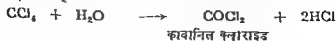


गुण— $\text{CCl}_4$  रंगहीन भारी अज्वलनशील द्रव है। इसकी वाति सम्बन्धी (sickly) गंध होती है। इसका क्वथनांक  $77^\circ \text{ स.}$  है। इसका सघन के प्रकाश में क्लोरोफॉम की भांति अपघटन नहीं होता है। यह जल में अविलय है लेकिन एथिल ऐल्कोहाल तथा इथर में सुगमता से विलय है। वसा तेल तथा रेजिन के लिए यह उत्तम विलायक है।

यदि इसे जलीय क्षार के साथ उबाला जाए तो इसका जलीय अपघटन हो जाता है तथा  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$  व  $\text{H}_2\text{O}$  प्राप्त होता है।



काबन ट्राक्लोराइड क्वथन (लगभग  $500^\circ \text{ स.}$ ) पर भी स्थिर होता है। लेकिन जब इसकी वाष्प जल के सम्पर्क में आती है तो कुछ कार्बोनिल-क्लोराइड (फॉस्जीन गैस) बनती है।



आम लोह चूण द्वारा यह क्लोरोफॉम में अपचित हो जाता है।



उपयोग—वसा तेल रबड़ आदि के लिए यह उत्तम विलायक है।

(2) निजल घुसाई के काम में आता है।

(3) फ्रीऑन-12 के वृहत्मान निर्माण में यह बहुतायत से उपयोग में आता है। फ्रीऑन रेफ्रिजरेटरो में आवश्यक होता है।

(4) "पाइरोन (Pyrene)" व्यापारिक नाम से वह अग्निशामक के रूप में उपयोग में आता है।

(5) यह कीटनाशी एव घूमक (Fumigant) के रूप में भी प्रयुक्त होता है।

फ्रीऑन्स (Freons)—ये मेथेन और एथेन के पॉलिक्लोरो पदार्थों व्युत्पन्न होते हैं। सबसे महत्व का फ्रीऑन  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (फ्रीऑन-12) होता है।

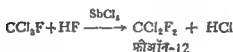
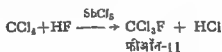
फ्रीऑन-12,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ —यह  $\text{CCl}_4$  को हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल (HF) के साथ अधिक मात्रा पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में गर्म करने से प्राप्त होता है।

उत्प्रेरक



यह असंक्षारक (Non-corrosive), अज्वलनशील व अविषाक्त गैस (व्यथनाक— $30^\circ \text{सें०}$ ) है। आजकल यह प्रशीतक के रूप में तथा वातानुकूलन उपकरणों में बहुतायत से प्रयोग में आता है।

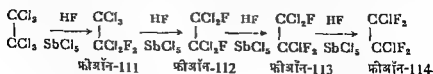
फ्रीऑन-11,  $\text{CCl}_3\text{F}$ —फ्रीऑन-12 बनाते समय यह पहले बनता है।



इसका व्यथनांक  $24^\circ \text{सें०}$  है और यह भी प्रशीतकों के रूप में काम आता है।

फ्रीऑन-22,  $\text{CHClF}_2$  व्यथनांक  $-41^\circ \text{सें०}$ , क्लोरोफॉर्म पर HF की क्रिया से बनाया जाता है।

फ्रीऑन-111,  $\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ , फ्रीऑन-112,  $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ , फ्रीऑन-113,  $\text{CCl}_2\text{F.CClF}_2$  और फ्रीऑन-114,  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ —ये सभी हेक्साक्लोरो एथेन पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में HF की क्रिया से बनाए जाते हैं।



फ्रीऑन-114, साधारण घरेलू प्रशीतकों में उपयोग में लाई जाती है।

नोट—फ्रीऑनों के नामकरण की भी एक सरल रीति है जो निम्न उदाहरण से सरलता से समझाई जा सकती है। फ्रीऑन प्रायः फ्रीऑन cba के नाम से पुकारी जाती है जहाँ

a = फ्लोरीन परमाणुओं की संख्या

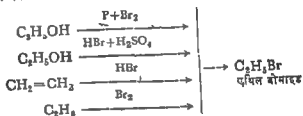
b = (1 + हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या) और

c = (कार्बन परमाणुओं की संख्या - 1)

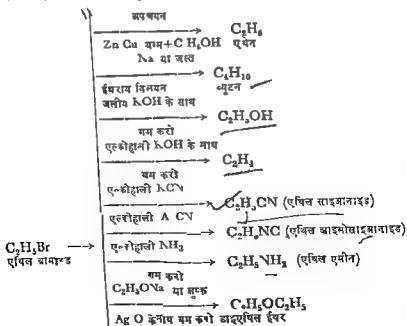
विद्यार्थी उपरोक्त फ्रीऑनों के नामों की उनके अणु सूत्रों की सहायता से स्वयं पुष्टि करें।

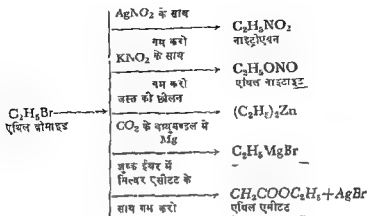
### पुनरावर्तन

एथिल ब्रोमाइड बनाने की विधियाँ

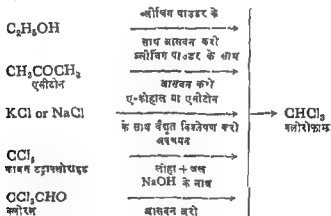


एथिल ब्रोमाइड के रासायनिक गुण

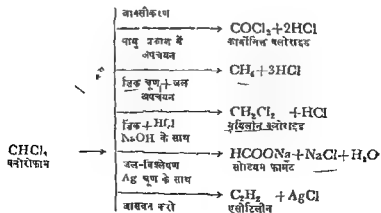




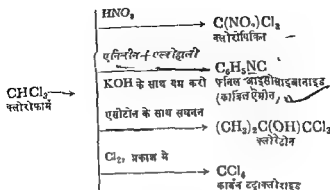
### क्लोरोफॉम बनाने की विधियाँ



### क्लोरोफॉम के गुण





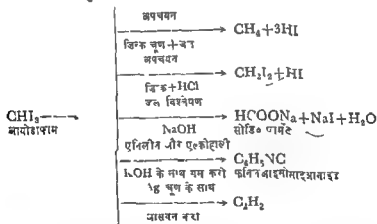


आयोडोफॉर्म बनाने की विधिया—

(i) आयोडाफॉर्म  $\text{I}_2$  और  $\text{KOH}$  मिश्रण की एथिल ऐल्कोहॉल या ऐसीटोन पर अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है। क्रियाविधि क्लोरोफॉर्म की भांति ही होती है।

(ii) एथिल ऐल्कोहॉल या एसीटोन में  $\text{KI}$  के जलीय विलयन के वैद्युत अपघटन द्वारा भी आयोडोफॉर्म बनाया जाता है।

आयोडोफॉर्म के गुण



प्रश्न

1. हेनोजन उत्पादन क्या है? इनका रंग व अभिक्रिया क्या जाता है?
2. एथिल आयोडाइड बनाने की एक विधि का वर्णन करो। कार्बनिक-संश्लेषण में इसके महत्व का उल्लेख करो। (जोधपुर प्री०यू०, 1971)
3. प्रयोगशाला में आयोडोफॉर्म बनाने के लिए आवश्यक आरम्भिक पदार्थ क्या-क्या हैं? इसके बनाने की विधि का संविष्टार वर्णन करो तथा क्लोरोफॉर्म से इसके गुणों की तुलना करो। इसके उपयोग लिखिए।

4 प्रयोगशाला में एथिल ब्रोमाइड किस प्रकार बनाया जाता है ? एथिल ब्रोमाइड से निम्न यौगिक कैसे प्राप्त करेंगे —

- (i) एथिलीन (ii) एथिल मेथिल ईथर (iii) 1-ब्यूटाइन (iv) एथिल एथेनोएट (v) एथाइन ।

5. 'एल्किल हैलाइड के उचित वर्णन से किसी भी इच्छित ऐलिफैटिक यौगिक का संश्लेषण किया जा सकता है।' इस कथन पर प्रमाण डालते हुए व्याख्या करो ।

6 प्रयोगशाला में शुद्ध एथिल ब्रोमाइड किस प्रकार बनाया जाता है ? उपकरण का सविन्य वर्णन करते हुए प्रायोगिक विस्तार दो । सोडियम धातु, रजत साइआनाइड, NaOH और मिस्वर नाइट्राइट के साथ यह किस प्रकार अभिक्रिया करता है ?

7 प्रयोगशाला में क्लोरोफॉर्म किस प्रकार बनाया जाता है ? प्रायोगिक विस्तार और उपकरण का सविन्य वर्णन करो । क्लोरोफॉर्म (अ) जलीय NaOH (ब) एनिलीन की बूँद + ऐल्कोहॉली KOH और (स) वायु और प्रकाश के साथ किस प्रकार अभिक्रिया करता है ?

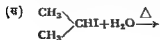
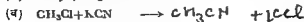
8 प्रयोगशाला में क्लोरोफॉर्म बनाने की विधि का वर्णन उपकरण के स्वच्छ चित्र सहित करो । उत्पादों के नाम लिखो तथा यह बताओ कि वे किन परिस्थितियों में प्राप्त होते हैं जबकि क्लोरोफॉर्म (अ) नवजात हाइड्राजन, (ब)  $O_2$ , (स) Ag (द)  $HNO_3$ , (इ)  $CH_3COCH_3$  तथा (फ)  $CHCl=CHCl$  से अभिक्रिया करता है ।

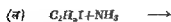
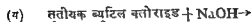
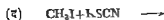
9 फ्रीऑन क्या हैं ? फ्रीऑन-12 कैसे बनाया जाता है ? इसके मुख्य उपयोग क्या हैं ?

10 (अ) न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं से आप क्या समझते हैं ?  
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(ब) हैलोजेन व्युत्पन्न में से  $S_N1$  तथा  $S_N2$  क्रियाविधियों के एक-एक उदाहरण दीजिए ।

11 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण व संतुलित कीजिए तथा  $S_N1$  और  $S_N2$  क्रियाविधियों में वर्गीकृत कीजिए :





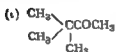
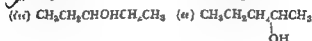
[उत्तर—(अ)  $\text{S}_\text{N}^2$ , (ब)  $\text{S}_\text{N}^2$ , (स)  $\text{S}_\text{N}^1$  या  $\text{S}_\text{N}^2$ , (द)  $\text{S}_\text{N}^2$ ,

(य)  $\text{S}_\text{N}^2$ , (र)  $\text{S}_\text{N}^2$ , (ल)  $\text{S}_\text{N}^2$  (व)  $\text{S}_\text{N}^2$ ]

12. (अ) हैलोकॉम अभिक्रिया से आप क्या समझते हैं ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

(ब) निम्नलिखित में से कौन से भौगिक आयोडोफॉर्म परीक्षण देते हैं —



(स) फ्रीऑन-स पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिये ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

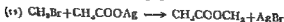
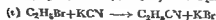
[उत्तर—(ब) भौगिक (i), (iv) व (v) आयोडोफॉर्म परीक्षण देते हैं ।]

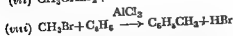
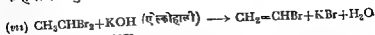
13. निम्नलिखित के बनाने की विधिया तथा प्रमुख उपयोग बताइए :—

(i) क्लोरोफॉर्म, (ii) क्लोरल, (iii) आयोडोफॉर्म

(राज० पी०एम०डी०, 1972)

14. (अ) नीचे दी हुई सूची में नाभिकसंश्लेषी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ निर्दिष्ट कीजिए —





(ब) निम्नलिखित में कौन से कथन सत्य हैं ? कारण दीजिए :—

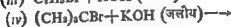
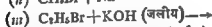
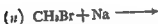
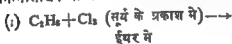
- (i) अमोनिया नाभिक-मनेही की तरह कार्य करती है।
- (ii) ऐल्किल कार्बोनियम आयन का व्यवहार इलेक्ट्रॉन-मनेही की तरह है।
- (iii) ऐमीटोन हैलोफॉर्म अभिक्रिया देता है।
- (iv) एथिल क्लोराइड सिल्वर नाइट्रेट विलयन के साथ तरक्षण सफेद अवक्षेप देता है।

15. (अ) प्रयोगशाला में क्लोरोफॉर्म किस प्रकार बनाया जाता है ? इसके कोई पाच गुण लिखिए। इसको निश्चेतक के रूप में काम में लाने के लिए किस प्रकार सचय करते हैं ?

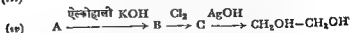
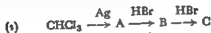
(ब) आयोडोफॉर्म परीक्षण का वर्णन कीजिए।

(राज० प्रथम वर्ष, टी०डी०सी०, 1976)

16. निम्नलिखित अभिक्रियाओं की क्रियाविधि समझाइए :—



17. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में क्रम से A, B और C को पहचानिए :—



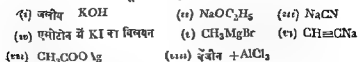
उत्तर—(i) A,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , B,  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ , C,  $\text{CH}_3\text{CHBr}_2$

(ii) A,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , B,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

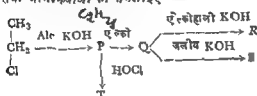
(iii) A,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$  (जहाँ X कोई हैलोजन परमाणु है),  
B,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ , C,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

(iv) A,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$  (जहाँ X कोई हैलोजन परमाणु है),  
B,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , C,  $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$

- 18 (अ) ब्रोमोएथेन से निम्न अभिकर्मकों द्वारा बनने वाले उत्पादों के नाम व संरचना सूत्र दीजिए —

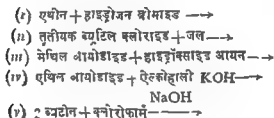


(ब) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रमों में P, Q, R, S और T को पहचानिए तथा अभिक्रियाओं को समझाइए —



(राज० पी० एम० टी०, 1977)

- 19 (अ) निम्नलिखित की संतुलित समीकरण लिखिए तथा बताइए कि प्रत्येक किस प्रकार की अभिक्रिया है —

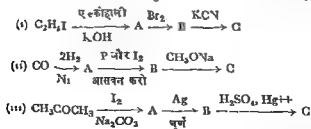


(ब) निम्न में से कौन सिल्वर नाइट्रेट के साथ अवक्षेप देगा तथा क्यों ?



(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

- 20 (अ) निम्न अभिक्रिया अनुक्रमों में 'B' तथा 'C' को पहचानिए :—



(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(ब) कॉविलेमीन अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणों लिखिए ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

## कार्ब-धात्विक यौगिक (Organo Metallic Compounds)

वे कार्बनिक यौगिक, जिनमें धातु का परमाणु सीधे ही कार्बन से जुड़ा होता है या जिनमें धातु-कार्बन बन्ध होता है, कार्ब-धात्विक यौगिक कहलाते हैं। कार्बनिक अम्लों के लवण ( $\text{RCOONa}$ ) या ऐल्कोनसाइड्स ( $\text{RONa}$ ) कार्ब-धात्विक यौगिकों की श्रेणी में नहीं आते क्योंकि इनमें धातु ऑक्सीजन बन्ध होता है, धातु-कार्बन बन्ध नहीं। कार्ब-धात्विक यौगिकों के कुछ विशिष्ट उदाहरण नीचे दिए गए हैं :—

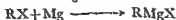
$\text{CH}_3\text{Na}$	$\text{CH}_3\text{MgI}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$
मेथिल	मेथिल मैग्नीशियम	डाइएथिल	टेट्राएथिल
सोडियम	आयोडाइड	जिंक	लैड

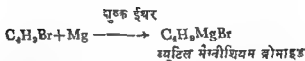
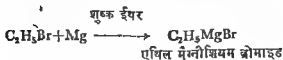
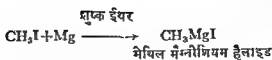
कार्ब-धात्विक यौगिक गुणों में एक दूसरे से काफी भिन्न होते हैं। वे एक ओर मेथिल सोडियम की तरह के ठोस पदार्थ होते हैं, जो उच्च प्रतिक्रिया क्षमता वाले आयनिक यौगिक हैं तथा दूसरी ओर टेट्राएथिल लैड की तरह द्रव पदार्थ हैं, जो सहसंयोजी यौगिकों के समान होते हैं और जिनकी अभिक्रियाशीलता कम होती है। हम यहां पर ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड्स, जिन्हें ग्रीनियार अभिकर्मक (Grignard reagent) भी कहते हैं, का वर्णन करेंगे। इनका नाम बिस्टर ग्रीनियार नामक वैज्ञानिक के नाम पर आधारित है, जिसने इनकी खोज की व इनका रासायनिक अभिकर्मक के रूप में उपयोग किया। इसके लिए उसे 1912 में नोबल पुरस्कार भी दिया गया।

### ग्रीनियार अभिकर्मक, $\text{RMgX}$

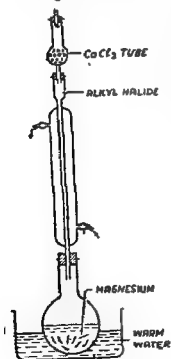
जब मैग्नीशियम परिशुद्ध व शुष्क ईथर (जल व ऐल्कोहॉल से रहित) में ऐल्किल हैलाइड से त्रिया करता है तो ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड बनता है।

शुष्क ईथर





एक गोल पेंदे के फ्लास्क में शुष्क ईथर में निलम्बित मैग्नीशियम रिबन के छोटे-छोटे टुकड़े लेते हैं। फ्लास्क में एक पश्चवाही संघनित्र (reflux condenser) लगा होता है जिसके ऊपरी सिरे पर कैल्सियम क्लोराइड नली (रक्षक नली), जैसा चित्र 12'1 में दिखाया है, लगी होती है। कुछ क्षणों के लिए कैल्सियम क्लोराइड नली हटा कर ऐल्किल हैलाइड को संघनित्र में से डालते हैं। ज्यों ही थोड़ा सा ग्रीनियार अभिकर्मक बनता है वह अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है और मैग्नीशियम काफी ऊष्मा का विकास करते हुए विलेय हो जाता है। अभिक्रिया पूर्ण होने पर ग्रीनियार अभिकर्मक का ईथर में स्वच्छ विलयन प्राप्त होता है। सभी सांश्लेषिक उपयोगों में यह इसी प्रकार प्रयुक्त किया जाता है तथा कभी भी इसे इसके ईथरीय विलयन से पृथक् नहीं किया जाता।



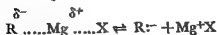
चित्र 12'1. ग्रीनियार अभिकर्मक का बनाना

ग्रीनियार अभिकर्मक के गुण और सांश्लेषिक उपयोग (Synthetic uses)—

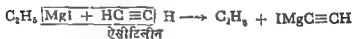
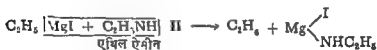
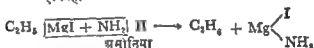
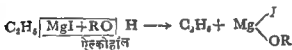
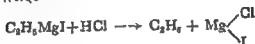
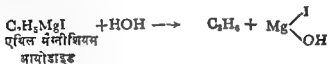
ग्रीनियार अभिकर्मक रंगहीन ठोस हैं। ये सांश्लेषिक अभिकर्मक के रूप में बहुत उपयोगी हैं।

ग्रीनियार अभिकर्मकों में साधारण ध्रुवीय कार्बन-मैग्नीशियम बन्ध होते हैं लेकिन इसका R : में विस्तीर्ण (extensive) आयनन नहीं होता, क्योंकि जैसे ही

कार्बन-ऋणायन (Carbanion-कार्बेनियन) बनता है वह तुरन्त ही विनायक ईयर पर अतिक्रमण करता है।

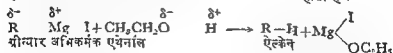


(1) ऐल्केन्स का बनना—जब, अम्ल, ऐल्कोहॉल, अमोनिया, ऐसीटिलीन आदि (सक्रिय हाइड्रोजन वाले यौगिक) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया कर ऐल्केन्स बनाते हैं।

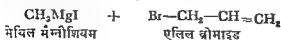


उपरोक्त अभिक्रियाओं की क्रियाविधि

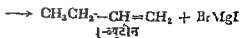
सक्रिय हाइड्रोजन वाले यौगिक जब ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया करते हैं तो विपरीत दिखाने द्वारा उनमें आयनिक प्रतिस्थापन होता है।



(2) ऐल्कीन्स का बनना—जब असमृप्त हैलाइड ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया करते हैं तब ऐल्कीन्स बनते हैं।

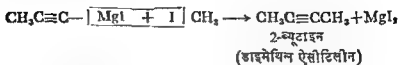
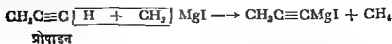


आयोडाइड



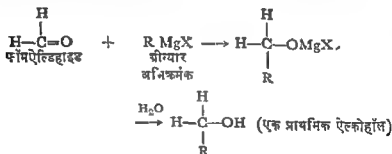


(3) उच्च ऐल्काइन्स का बनना—निम्न ऐल्काइन ग्रीन्यार अभिकर्मकों से क्रिया कर जो उत्पाद बनाते हैं, वे ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर उच्च ऐल्काइन बनाते हैं।

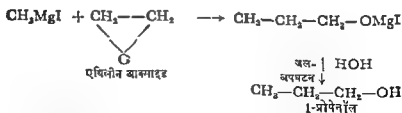


(4) ऐल्कोहॉल का बनना—ग्रीन्यार अभिकर्मक की सहायता से प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक, तीनों प्रकार के ऐल्कोहॉल को संश्लेषित किया जा सकता है।

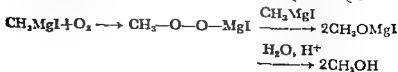
(अ) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का संश्लेषण—(i) फॉर्मऐलिडहाइड से क्रिया कराने पर एक मध्यवर्ती उत्पाद प्राप्त होता है जिसके जल-अपघटन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बन जाता है।



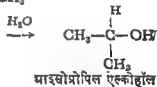
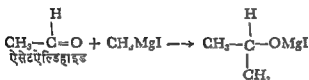
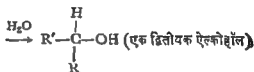
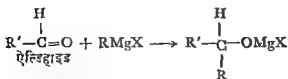
(ii) एथिलीन ऑक्साइड से भी क्रिया कराने पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।



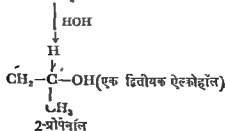
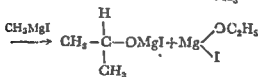
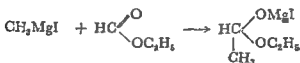
(iii) बॉक्सीजन से क्रिया कराने पर भी प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।



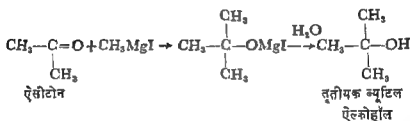
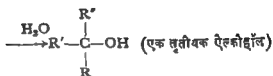
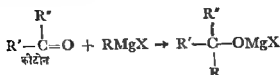
(ब) द्वितीयक ऐल्कोहॉल का बनना—(i) फॉर्मैलिडहाइड के अतिरिक्त अन्य ऐलिडहाइडो से ग्रीनियार अभिकर्मक की अभिक्रिया कराने तथा बने योगात्मक उत्पाद का जल-अपघटन कराने से द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।



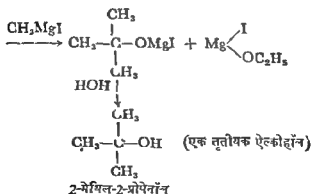
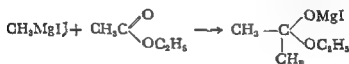
(ii) एक अणु एथिल फॉर्मेट तथा दो अणु ग्रीनियार अभिकर्मक की क्रिया से भी द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनता है।



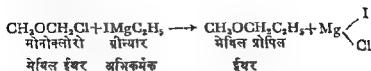
(स) तृतीयक ऐल्कोहॉल का बनना—(i) कोटोन्स से अभिक्रिया कराने पर तृतीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं।



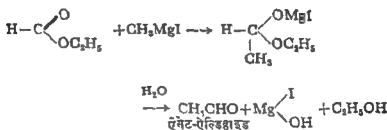
(ii) एथिल फॉर्मेट के अतिरिक्त अन्य किसी भी एस्टर के एक अणु तथा ग्रीनियर अभिकर्मक के दो अणुओं से तृतीयक ऐल्कोहॉल का संश्लेषण होता है।



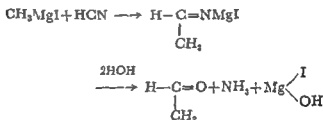
(5) ईथर्स का बनना—निम्न हैलोजेन युक्त ईथर ग्रोन्यार अभिकर्मको से क्रिया कर उच्च ईथर्स बनाते हैं।



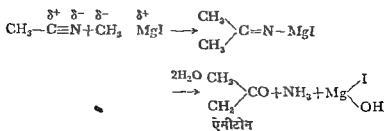
(6) ऐलिडहाइडो का बनना—(i) फार्मिक एस्टर से क्रिया कर ये ऐलिडहाइड बनाते हैं।



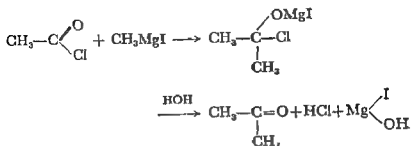
(ii) HCN से भी क्रिया कराने पर ऐलिडहाइड बनते हैं।



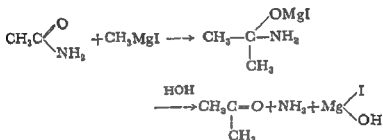
(7) कीटोन्स का बनना—(i) ऐल्किन साइबानाइड्स से क्रिया कर कीटोन्स बनाते हैं।



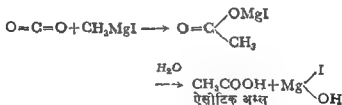
(ii) ऐसिड क्लाइड से क्रिया कराने से भी कीटोन्स बनते हैं।



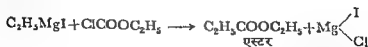
(iii) ऐसिड ऐमाइड से भी कीटोन्स बनते हैं।



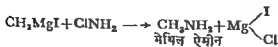
(8) ऐसिडो का बनना—कार्बन डाइऑक्साइड से क्रिया कर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं।



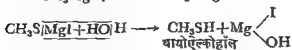
(9) एस्टर का बनना—क्लोरोकार्मिक एस्टर के साथ क्रिया कर उच्च एस्टर बनाते हैं।



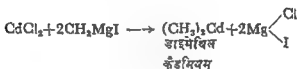
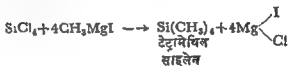
(10) प्राथमिक ऐमीन्स का बनना—क्लोरेमीन से क्रिया कर प्राथमिक ऐमीन्स बनाते हैं।



(11) थायोएल्कोहॉलस का बनना—ग्रोन्यार अभिकर्मक गन्धक से क्रिया कर जो उत्पाद बनाते हैं वे जल-अपघटन करने पर थायोएल्कोहॉलस देते हैं।

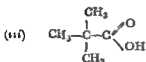
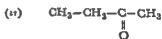
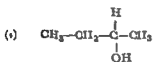


(12) अन्य कार्ब-धात्विक व्युत्पन्नो का बनना—ये अकार्बनिक हैलाइडो से क्रिया कर कार्ब-धात्विक व्युत्पन्न बनाते हैं।



### प्रश्न

1. बताओ कि निम्नलिखित मे से प्रत्येक ऐसी अभिक्रियाओ से, जिनमे ग्रोन्यार अभिकर्मक का प्रयोग किया गया हो, कैसे तैयार कर सकते हैं.—



2. (अ) ग्रोन्यार अभिकर्मक की उपयोगिता सक्षेप मे लिपिये।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(ब) निम्नलिखित यौगिक (अधिक से अधिक दो पदो मे) कैसे बनाइएगा (कोई दो कीजिये) —

(i) कार्बन डाइऑक्साइड से एथेनोइक अम्ल,

(ii) मेथेनल से एथेनॉल,

(iii) एथेनॉल से प्रोपेन-2-ऑल ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(स) ऐसीटोन से 2-मेथिल प्रोप-1-ईन कैसे बनाया जाता है ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

3. निम्नलिखित यौगिकों पर  $\text{CH}_3\text{MgI}$  की अभिक्रिया बतलाइए—

(i) ऐसेटिलेल्डहाइड

(iii) ऐसीटोन

(ii) ऐसिड क्लोराइड

(iv) फॉर्मिलेल्डहाइड ।

(राज० प्रथम वर्ष टी० डी० सी०, 1973)

4. (अ) ग्रीनियार अभिकर्मक क्या है ? प्रयोगशाला में  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  से निम्न यौगिक कैसे प्राप्त करेंगे ?

(i) एथेन

(iii) प्रोपेनॉल

(ii) प्रोपेनोइक अम्ल

(iv) 2-ब्यूटानोन ।

(ब) प्रयोगशाला में एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड के बनने की विधि का वर्णन करो ।

5. ग्रीनियार अभिकर्मक क्या है ? इसके संश्लेषण में ईथर ही विलायक कि रूप में क्यों प्रयोग में आता है । क्या होता है जबकि एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड निम्न यौगिकों से अभिक्रिया करता है —

(i) नाप्लक धातु

(ii)  $\text{HCHO}$

(iii)  $\text{CH}_3\text{CHO}$

(iv)  $\text{CH}_3\text{CN}$

(v)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  (vi)  $\text{HCN}$  (vii)  $\text{O}_2$  (viii)  $\text{CH}_3\text{COCl}$

6. एक यौगिक A ईथर की उपस्थिति में मैग्नीशियम से क्रिया कर दूसरा यौगिक B देता है जो फॉर्मिलेल्डहाइड से लिया के पश्चात् जल-अपघटन द्वारा यौगिक C बनाता है । यौगिक C आयोडोफॉर्म परीक्षण देता है और एमीटिल ब्रोमाइड से क्रिया कर यौगिक D बनाता है । D की B के अविषय से क्रिया कराने और उसके बाद जल अपघटन कराने पर तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है । यौगिक A, B, C व D को पहचानिए तथा इनमें सम्बन्धित अभिक्रियाओं को समझाइए ।

यौगिक B को प्रयोगशाला में कैसे बनाएंगे ?

[उत्तर—A,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , B,  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ , C,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
D,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ]

7. निम्नलिखित परिवर्तनों के लिए किसी भी पद (चरण) में उपयुक्त ग्रीन्यार अभिकर्मक का प्रयोग कर कैसे प्राप्त करेंगे ? अन्य उपयुक्त अभिकर्मक भी उपयुक्त किये जा सकते हैं :

- |                             |                                 |
|-----------------------------|---------------------------------|
| (i) मेथेनॉल से 2-प्रोपेनॉल  | (ii) एथेनॉल से 1-प्रोपेनॉल      |
| (iii) एथेनॉल से 1-ब्यूटेनॉल | (iv) एथेनॉल से प्रोपेनॉल        |
| (v) मेथेनॉल से एथेनॉल       | (vi) एथेनॉल से प्रोपेनॉलिक अम्ल |

8. (अ) प्रोपाइन एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड से क्रिया करके एक गैस A तथा एक ग्रीन्यार अभिकर्मक B देती है। A तथा B क्या हैं ? B में अम्ल डालने पर पुनः प्रोपाइन प्राप्त होती है। 40 ग्राम प्रोपाइन प्राप्त करने के लिए कितने ग्राम B की आवश्यकता होगी ? (परमाणु भार :  $Mg=24$ ;  $Br=80$ )

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

- (ब) मेथिल मैग्नीशियम बायोडाइड को निम्नलिखित में कैसे परिवर्तित करेंगे :—

- (i)  $CH_3CH_2CH_2OH$
- (ii)  $CH_3CHOH.C_2H_5$
- (iii)  $CH_3COCH_3$
- (iv)  $CH_3C(OH)(CH_3)_2$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)



## एल्केनाल्स (संतृप्त मोनोहाइड्रिक एल्कोहाल्स)

(Alkanols—Saturated Monohydric Alcohols)

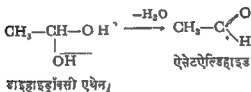
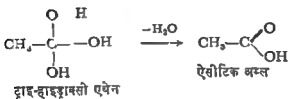
एल्कोहाल्स पॅराफिनिक हाइड्रोकार्बन्स के हाइड्राक्सिल व्युत्पन्न माने जा सकते हैं (अर्थात् संतृप्त हाइड्रोकार्बन्स के एक या अधिक H-परमाणुओं का हाइड्राक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन होने पर एल्कोहाल्स प्राप्त होते हैं)। यदि एल्कोहाल में एक हाइड्राक्सिल समूह हो तो मोनोहाइड्रिक यदि दो हो, तो उसे डाइहाइड्रिक और यदि तीन हाइड्राक्सिल समूह हो तो उसे ट्राइ हाइड्रिक एल्कोहाल कहते हैं। यदि एल्कोहाल में चार या अधिक  $-OH$  समूह हो तो उन्हें पॉलिहाइड्रिक एल्कोहाल कहते हैं। इस वृत्त के नाविक यौगिकों का अभिनासक क्रियात्मक समूह हाइड्राक्सिल समूह ( $-OH$ ) होता है।

उदाहरणार्थ—

$CH_3OH$ मेथिल एल्कोहाल	$C_2H_5OH$ एथिल एल्कोहाल	$CH_2OH-CH_2OH$ ग्लाइकोल
(मोनोहाइड्रिक एल्कोहाल्स)		(डाइहाइड्रिक एल्कोहाल)
$CH_3OHCHOHCH_2OH$ ग्लिसरॉल		$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ मेनिटॉल
(ट्राइहाइड्रिक एल्कोहाल)		(पॉलिहाइड्रिक एल्कोहाल)

संतृप्त मोनो हाइड्रिक एल्कोहाल्स एक रज्जातीय श्रेणी बनाते हैं, जिनके सदस्यों का सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n+2}OH$  है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि एक ही C-परमाणु से यदि एक से अधिक -OH समूह संलग्न हो तो वह संरचना अत्यन्त अस्थिर होती है। ऐसा यौगिक नुरन्त एक अणु  $H_2O$  का विलोपन करके नये यौगिक में रूपान्तरित होकर स्थिरता प्राप्त करता है। जैसे

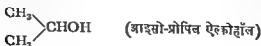


मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का वर्गीकरण—ऐल्कोहॉल्स प्राथमिक (Primary), द्वितीयक (Secondary) तथा तृतीयक (Tertiary) ऐल्कोहॉल्स में वर्गीकृत किए जाते हैं।

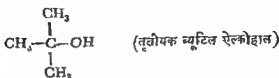
(1) प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स (OH मूलक प्राथमिक कार्बन परमाणु पर संलग्न) में अभिलाक्षणिक प्राथमिक ऐल्कोहॉली समूह  $-CH_2OH$  होता है। उदाहरणार्थ,

$H-CH_2OH$  (मेथिल ऐल्कोहॉल),  $CH_3-CH_2OH$  (एथिल ऐल्कोहॉल) आदि।

(2) द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स (OH मूलक द्वितीयक कार्बन पर संलग्न) का अभिलाक्षणिक द्वितीयक ऐल्कोहॉली समूह,  $>CHOH$  होता है। उदाहरणार्थ,



(3) तृतीयक ऐल्कोहॉल्स (OH मूलक तृतीयक कार्बन पर सलगित) का अभिलाक्षणिक तृतीयक ऐल्कोहॉली समूह  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—COH} \\ \diagdown \end{array}$  होता है। उदाहरणार्थ,



ऐल्कोहॉल्स की नाम पद्धति तथा समावयवता

तीन प्रकार की नाम पद्धतियाँ काम में ली जाती हैं :

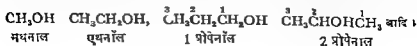
पहली पहली विधि में इनका नाम अर्थ धूँय होता है। इसमें, हाइड्रॉक्सी समूह जिस ऐल्किल समूह से सलगित होता है उसी के अनुसार उसका नाम दिया जाता है।

उदाहरणार्थ—जब मेथिल ( $\text{—CH}_3$ ) समूह से हाइड्रॉक्सी ( $\text{—OH}$ ) समूह सलगित होता है तो इस प्रकार निर्मित ऐल्कोहॉल को मेथिल ऐल्कोहॉल कहते हैं और यदि एथिल ( $\text{—C}_2\text{H}_5$ ) समूह से  $\text{—OH}$  सलगित हो, तो उसे एथिल ऐल्कोहॉल कहते हैं। इसी प्रकार अन्य नाम दिए जाते हैं।

द्वितीय द्वितीय विधि में ऐल्कोहॉल्स मेथिल ऐल्कोहॉल, जिसे कि कार्बिनॉल या मेथेनॉल कहते हैं, से व्युत्पन्न माने जाते हैं। जिस C-परमाणु के साथ  $\text{—OH}$  समूह संयुक्त होता है वही कार्बिनॉल C परमाणु चुना जाता है एवं इससे सलगित समूहों को उचित नाम देते हैं। उदाहरण के लिए—

$\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  को मेथिल कार्बिनॉल और  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CHOH—CH}_3$  को एथिल मेथिल कार्बिनॉल कहते हैं।

नाम पद्धति की तृतीय विधि (आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली) में मत्त ऐल्कोहॉल्स हाइड्राक्सी ऐल्केन्स होते हैं अतः इन्हें ऐल्केनाल्स कहते हैं।  $\text{—OH}$  समूह की स्थिति सूच्या द्वारा प्रकट की जाती है। कार्बन शृंखला में  $\text{—OH}$  समूह के निकट वाले सिरे से सूच्या देना आरम्भ किया जाता है। उदाहरणार्थ,



कुछ ऐल्कोहॉलों के तीनों प्रकार के नाम निम्न तालिका में दिए गए हैं :—

ऐल्कोहॉल	सङ्क नाम	कार्बिनाल व्युत्पन्न नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम
$\text{CH}_3\text{OH}$	मेथिल ऐल्कोहॉल	कार्बिनॉल	मेथेनॉल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	एथिल ऐल्कोहॉल	मेथिल कार्बिनॉल	एथेनॉल
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	नार्मल प्रोपिल ऐल्कोहॉल	एथिल कार्बिनॉल	1-प्रोपेनॉल
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल	डाइमेथिल कार्बिनॉल	2-प्रोपेनॉल
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	नार्मल ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	प्रोपिल कार्बिनॉल	1-ब्यूटेनॉल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	से० ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	एथिल मेथिल कार्बिनॉल	2-ब्यूटेनॉल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	आइसो ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	आइसो प्रोपिल कार्बिनॉल	2-मेथिल-1-प्रोपेनॉल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	टर्शरी ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	ट्राइमेथिल कार्बिनॉल	2-मेथिल-2-प्रोपेनॉल

ऐल्कोहॉल्स भी स्थिति, शृंखला तथा क्रियात्मक समूह समावयवता प्रदर्शित करते हैं। समावयवता के विस्तृत अध्ययन के लिए अध्याय 5 देखिए।

बनाने की सामान्य विधियाँ—ऐल्कोहॉल सामान्यतया अग्रकृत विधियों से बनाए जाते हैं —

(1) ऐल्किल हैलाइड्स के, जलीय दाहक क्षार अथवा जल निलम्बित रजत आक्साइड द्वारा, जल अपघटन से—



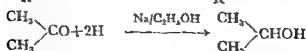
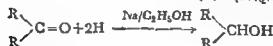
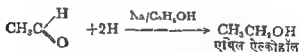
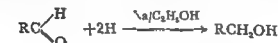
(2) एस्टरों के, दाहक क्षारों द्वारा जल-अपघटन से—जब किसी एस्टर का जल-अपघटन किया जाता है, तो यह ऐल्कोहॉल तथा अम्ल देता है।



एथिल ऐल्कोहॉल

जल-अपघटन अकार्बनिक खनिज अम्लों द्वारा भी किया जा सकता है।

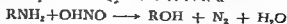
(3) ऐलिडहाइड अथवा कीटोन (कार्बोनिल यौगिक) के अपचयन द्वारा—सोडियम और ऐल्कोहॉल अथवा सोडियम अमलगम और जल द्वारा ऐलिडहाइड अथवा कीटोन के अपचयन से क्रमशः प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स प्राप्त किये जाते हैं।



ऐसीटोन

आइसो प्रोपिल, ऐल्कोहॉल

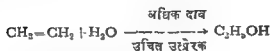
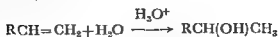
(4) प्राथमिक ऐमीन पर नाइट्रस अम्ल की क्रिया से—



मेथिल ऐमीन

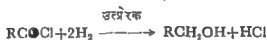
मेथेनॉल

(5) एल्कीन्स के जल योजन द्वारा—यह एल्कीन्स बनाने की अभिक्रिया का उत्क्रम (reverse) प्रक्रम है। इसमें प्रबल अम्ल उत्प्रेरक जैसे तनु  $H_2SO_4$  की आवश्यकता होती है।

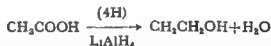


इस विधि से  $CH_3OH$  नहीं बनता।

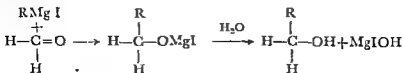
(6) अम्ल व्युत्पन्नों (एस्टर्स, ऐसिड क्लोराइड्स तथा ऐसिड ऐनहाइड्राइड्स) के अपचयन द्वारा—इस विधि में प्राप्ति अच्छी होती है।



लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड ( $LiAlH_4$ ) यद्यपि योजन में बहुत पड़ता है लेकिन उत्तम अपचायक है। यह अम्ल का भी प्राथमिक एल्कोहॉल में अपचयन कर देता है।



(7) ग्रिन्वार् अभिकर्मक तथा कार्बोनिल यौगिक की अभिक्रिया से—एल्कोहॉल ग्रिन्वार् सश्लेषण द्वारा भी प्राप्त होते हैं। प्रयोगशाला के लिए यह लाभदायक विधि है, लेकिन अतिव्ययी होने के कारण बृहत्मान निर्माण के लिए शीक नहीं है।

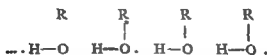


प्राथमिक एल्कोहॉल

सामान्य गुण भौतिक—आरम्भिक-कुछ सदस्य रूग्हीन, वाष्पशील द्रव है। आगे के सदस्य ( $C_2H_{25}OH$  के आगे) मोम के समान ठोस पदार्थ हैं। अणुभार के साथ-साथ इनके क्वथनांक भी बढ़ते हैं। द्रव ऐल्कोहॉल जल से हल्के होते हैं, इनका आपेक्षिक घनत्व 0.8 के लगभग होता है। श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य जल में पूर्णतया मिश्रणीय हैं। उच्चतर सदस्यों को जल में विलेयता अणुभार में वृद्धि के साथ सतत घटती जाती है।

हाइड्रोजन बन्धन (Hydrogen bonding) और ऐल्कोहॉलों में सगुणन (Association)—

हाइड्रॉक्सिल समूह जब ऐल्किल समूह से सन्निहित होता है (जैसे ROH में) तब समूह काफी ध्रुवीय होता है और इसलिये एक अणु का दूसरे अणु के प्रति सार्थक आकर्षण होता है। यह आकर्षण ठोम और द्रवित अवस्थाओं में अधिक होता है। इसके परिणामस्वरूप एक OH समूह के धनात्मक हाइड्रोजन और दूसरे-OH समूह के ऋणात्मक ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोग द्वारा ऐल्कोहॉलों के अणुओं में सगुणन (association) होता है। जैसे



इस प्रकार के सगुणन को हाइड्रोजन बन्धन कहते हैं। यहाँ हाइड्रोजन परमाणु दो विद्युतध्रुवीय श्रृंखलों के बीच एक पुल (bridge) का कार्य करता है। इसमें वह एक को तो सहसंयोजी बन्ध और दूसरे को केवल वैद्युत बलों द्वारा ही सांभे रहता है। हाइड्रोजन बन्ध की सामान्य लम्बाई 5 कि० कैलोरी प्रति मोल है (अधिकतर सहसंयोजी बन्धों की सामान्य 50 से 100 कि० कैलोरी प्रति मोल होती है)।

वे द्रव, जिनके अणु आपस में हाइड्रोजन बन्धों द्वारा सगुणित रहते हैं, सगुणित द्रव कहलाते हैं और इस प्रक्रिया का सगुणन कहते हैं।

ऐल्कोहॉलों के लघुमूलक अपने अणुओं में ऐल्किल श्रृंखलाओं के साथ या हाइड्रॉक्सिल कार्बनों की अपेक्षा अधिक होते हैं, क्योंकि अणुओं के वाष्पन के लिए ऐल्कोहॉलों में उपस्थित हाइड्रोजन बन्धों के तोड़ने के लिए अवशरिक्त ऊर्जा की आवश्यकता होती है। निश्चित, हाइड्रोजन बन्धों द्वारा सगुणन से अणुभार बढ़ जाते हैं परन्तु वाष्पशीलता कम हो जाती है जिससे क्वथनांक बढ़ जाते हैं।

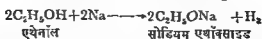
सारणी 13'1 से स्पष्ट हो जायेगा कि लगभग 80 मानव जनसंख्या वाले योगिकों में हाइड्रोजन बंधों द्वारा सगुणन के कारण ऐल्कोहॉलस ऊँचे तापों पर उबलते हैं।

**सारणी 13.1** कुछ समान अणु भार वाले घासियों के बंधांक

योगिक का नाम	अणु भार	व्यथक °से० से	टिप्पणी
नामल प्रोपेन ( $C_3H_8$ )	44	-42.2	सगुणन नहीं
डाइमेथिल ईथर ( $CH_3OCH_3$ )	46	-25	संगुणन नहीं
एथिल ऐल्कोहॉल ( $C_2H_5OH$ )	46	78.5	सगुणन है
नामल ब्यूटेन ( $C_4H_{10}$ )	58	-0.6	सगुणन नहीं
एथिल मेथिल ईथर ( $CH_3OC_2H_5$ )	60	10.8	सगुणन नहीं
n प्रोपिल ऐल्कोहॉल ( $C_3H_7OH$ )	60	97.2	संगुणन है

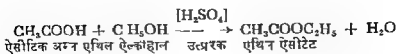
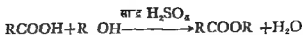
रासायनिक—एल्कोहॉल्स के प्रमुख गुण अनिवार्य रूप से—OH समूह तथा C—O बन्ध के गुण हैं। इनके सामान्य व्यवहार ROH सूत्र द्वारा निरूपित किए जायेंगे।

(1) धातुओं से क्रिया—ऐल्कोहल का अम्लीय स्वभाव-OH समूह की उपस्थिति, इनके तनु अम्ल तथा क्षार दोनों प्रकार के स्वभाव का कारण बनती है। उदाहरणार्थ, क्षार धातुओं के साथ क्रिया कर ये ऐल्कोक्साइड बनाते हैं तथा  $H_2$  मुक्त करते हैं (यह क्रिया Na या K की जल पर अभिक्रिया से NaOH अथवा KOH बनाने के समान है)।



(2) एस्टरीकरण—एल्कोहॉल्स कार्बनिक या अकार्बनिक अम्लों से क्रिया कर एस्टर्स बनाते हैं ; यह प्रक्रम एस्टरीकरण जाना जाता है ।





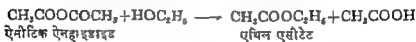
एस्टरिकरण की आपक्षिक गति निम्न क्रम में होती है

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

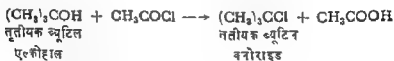
(3) ऐसीटिल क्लोराइड अथवा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड से अभिक्रिया—  
ऐसीटिलीकरण (Acetylation)—प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्कोहॉल ऐसीटिल क्लोराइड अथवा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड द्वारा ऐसीटिलित किये जा सकते हैं।  
(OH) समूह की हाइड्रोजन ऐसीटिल (CH<sub>3</sub>CO) समूह में प्रतिस्थापित हो जाती है।



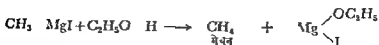
मेथेनाल ऐसीटिल क्लोराइड मथिल ऐसीटेट



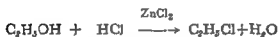
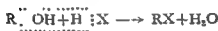
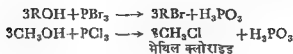
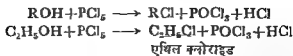
तृतीयक ऐल्कोहॉल सामान्य रूप से ऐल्कील अथवा तृतीयक ऐल्किल क्लोराइड बनाते हैं।



(4) ग्रीनियर अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया—ऐल्किल मैग्नीशियम हाइड्राइड (ग्रीनियर अभिकर्मक) के साथ ऐल्कोहॉल एल्केन बनाते हैं।



(5) हैलोजन द्वारा—OH समूह का प्रतिस्थापन—इन कार्यों के लिए प्रयुक्त अभिकर्मक PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> (नाल फास्फोरस + हैलोजन) तथा हाइड्रोजन हैलाइड हैं।

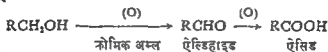


हैलोजन अम्लों की ऐल्कोहॉल्स से अभिक्रिया गति का क्रम इस प्रकार है :—

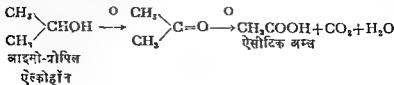
तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

(6) **उपचयन (Oxidation)**—ऐल्कोहॉल्स के स्वभावानुसार ये विभिन्न उत्पादों में अपचित किये जा सकते हैं। उपचयन के लिए अम्लीय  $\text{KMnO}_4$  या अम्लीय  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  प्रयोग में लाए जाते हैं।

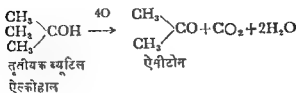
(i) प्राथमिक ऐल्काहॉल्स उपचयन पर पहले ऐल्डिहाइड और इसके बाद अम्ल देते हैं जिनमें C-परमाणुओं की संख्या उतनी ही होती है, जितनी कि ऐल्कोहॉल में।



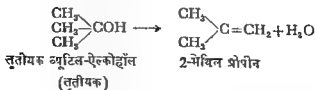
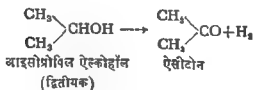
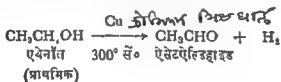
(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण पर कीटोन्स देते हैं जिनमें उतनी ही संख्या में C-परमाणु होते हैं। कीटोन्स पुनः ऑक्सीकरण पर अम्ल देते हैं जिनमें C-परमाणुओं की संख्या कम हो जाती है।



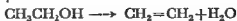
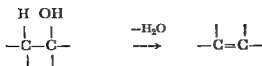
(iii) तृतीयक ऐल्कोहॉल्स या तो उपचित हो नहीं होते हैं या फिर अनेक उत्पाद-अम्ल या कोटोन्स, जिनमें प्रत्येक में ऐल्कोहॉल से कम कार्बन परमाणु होते हैं, बनाते हैं।



(7) उत्प्रेरक विहाइड्रोजनीकरण (Catalytic Dehydrogenation)—जब ऐल्कोहॉल की वाष्प 1mm अपचित कॉपर अथवा कॉपर-क्रोमियम मिश्र धातु या कॉपर निकल मिश्र धातु पर 300° से० पर प्रवाहित की जाती है, तो प्राथमिक ऐल्कोहॉल एलिडहाइड व H<sub>2</sub> देते हैं, द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स कीटोन व H<sub>2</sub> तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल्स जलवाष्प तथा ऐल्कीन्स बनाते हैं।



(8) ऐल्कोहॉल्स का निर्जलीकरण (Dehydration)—ऐल्कोहॉल्स का ऐल्कीन्स में रूपांतरण निर्जलीकरण कहलाता है। यह विलोपन अभिक्रिया का एक उदाहरण है।

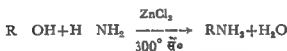


यह अभिक्रिया साधारणतया एल्कोहॉल्स की वाष्प को निजलीकारको, जैसे खाल नष्ट ऐलुमिनियम आक्साइड, कोक के सस्तर (Bed) अथवा फॉस्फोरिक अम्ल से भिगोये झावा के टुकड़े आदि, में से प्रवाहित करने पर पूर्ण होती है। इन परिस्थितियों में, निजलीकरण लगातार किया जाता है। निकली हुई गैस ऐल्कीन तथा जल-वाष्प का मिश्रण होती है।

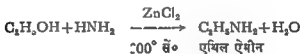
एल्कोहॉल के निजलीकरण होने की आसानी का क्रम इस प्रकार है :

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक।

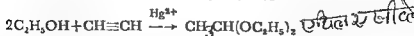
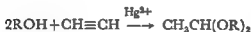
(9) अमोनिया के साथ अभिक्रिया—जब एल्कोहॉल्स की वाष्प अमोनिया के साथ  $\text{ZnCl}_2$  पर  $300^\circ \text{C}$  पर प्रवाहित की जाती है तो सग्त प्राथमिक ऐमीन्स बनती हैं।



अतः



(10) ऐसीटिलीन के साथ अभिक्रिया—एल्कोहॉल ऐसीटिलीन के साथ संयुक्त होकर (पारे के यौगिकों की उत्प्रेरक के रूप में उपस्थिति में) ऐसीटैल्स (Acetals) बनाते हैं।



प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक एल्कोहॉल्स में अन्तर—प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक एल्कोहॉल्स के अभिनाक्षणिक व्यवहार (characteristic behaviour) के अभिनिर्धारण में निम्नांकित पांच विधियाँ अनुप्रयुक्त होती हैं

- |                                 |                                    |
|---------------------------------|------------------------------------|
| (1) उपचयन विधि                  | (2) उत्प्रेरक विहाइड्रोजनीकरण विधि |
| (3) बिक्टर-मेयर विधि            | (4) एस्टरिकरण विधि                 |
| (5) ल्यूकस परीक्षण (Lucas Test) |                                    |

## सारणी 13.2 तीनों प्रकार के ऐल्कोहॉल का तुलनात्मक अध्ययन

विधि	प्राथमिक ऐल्कोहॉल	द्वितीयक ऐल्कोहॉल	तृतीयक ऐल्कोहॉल
(1) ऑक्सीकरण विधि—	देखो रासायनिक गुण (6)	देखो रासायनिक गुण (6)	देखो रासायनिक गुण (6)
(2) उत्प्रेरक विहाइड्रो-जनीकरण विधि—	देखो रासायनिक गुण (7)	देखो रासायनिक गुण (7)	देखो रासायनिक गुण (7)
(3) विक्टर मेयर विधि अथवा लाल, नीली व श्वेत अभिक्रिया—(1) सर्वप्रथम लाल फॉस्फोरस व $I_2$ को क्रिया से ऐल्कोहॉल ऐल्किल आयोडाइड्स में बदल जाते हैं। (ii) रजत नाइट्राइट ( $AgNO_2$ ) की क्रिया से ऐल्किल आयोडाइड्स से ऐल्किल-नैराफिड में रूपान्तरित किए जाते हैं। (iii) जब नाइट्रो-नैराफिड $HNO_2$ के साथ अभिकृत कराए जाते हैं तो विन-मिन यौगिक प्राप्त होते हैं जो कि $NaOH$ की अभिक्रिया विन-मिन रंग देते हैं।	$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{P+I} CH_3-CH_2-I \xrightarrow{AgNO_2} CH_3-CH_2-NO_2 \xrightarrow{OH-N=O} CH_3-C(NO_2)-N-OH \xrightarrow{NaOH} \text{नाइट्रिक अम्ल} \xrightarrow{NaOH} \text{रक्त जैसा लाल रंग}$	$CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{P+I} CH_3-CH(I)-CH_3 \xrightarrow{AgNO_2} CH_3-CH(NO_2)-CH_3 \xrightarrow{OH-N=O} CH_3-C(NO_2)-CH_3 \xrightarrow{N=O} CH_3-C(NO_2)-N=O$ <p>स्पष्टो नाइट्रॉल</p>	$CH_3-C(CH_3)_2-OH \xrightarrow{P+I} CH_3-C(CH_3)_2-I \xrightarrow{AgNO_2} CH_3-C(CH_3)_2-NO_2 \xrightarrow{OH-N=O} CH_3-C(CH_3)_2-N=O$ <p>कोई भी हाइड्रोजन परमाणु सक्रिय C पर उपस्थित नहीं होने के कारण कोई क्रिया नहीं होती। <math>NaOH</math> के साथ भी कोई रंग प्राप्त नहीं होता।</p>

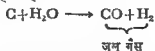
विधि	प्राथमिक ऐल्कोहॉलस	द्वितीयक ऐल्कोहॉलस	तृतीयक ऐल्कोहॉलस
<p>(4) एस्टरिकरण— इस प्रक्रम में जब ऐल्कोहॉलस उष्ण ऐसीटिक अम्ल तुल्यमान मात्राओं में स-द की हुई मलिकाओं में गर्म किए जाते हैं, तो सगुत एस्टरस प्राप्त होते हैं। सोनी प्रकार के ऐल्कोहॉलस की अभिक्रियाशीलता इस क्रम में है : प्राथ० &gt; द्वि० &gt; तृ०</p> <p>(5) ल्यूकस परीक्षण— ल्यूकस अभिकर्मक (HCl + ZnCl<sub>2</sub> का मिश्रण) को ऐल्कोहॉलस के साथ मिलाने पर</p>	<p>प्राथ० ऐल्कोहॉलस लगभग 45-77% एस्टर उत्पन्न करते हैं। <math display="block">\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{154^\circ \text{ से } 0 \downarrow \text{ गर्म करो}} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}</math> एथिल ऐसीटेट</p>	<p>↓ NaOH गहरा नीला रंग</p> <p>द्वि० ऐल्कोहॉलस सशुद्ध 54% एस्टर उत्पन्न करते हैं। <math display="block">\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{154^\circ \text{ से } 0 \downarrow \text{ गर्म करो}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCCH}_3)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}</math> आइसोप्रोपिल ऐसीटेट</p>	<p>तृतीयक ऐल्कोहॉलस 14% तक एस्टर बनाते हैं। <math display="block">\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{154^\circ \text{ से } 0 \downarrow \text{ गर्म करो}} \text{CH}_3\text{C}(\text{OCOCCH}_3)(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}</math> तृती० ब्यूटिल ऐसीटेट</p> <p>तृतीयक ऐल्कोहॉलस तरल क्रिया करते हैं और ऐल्किल क्लोराइड बनाते हैं जो ल्यूकस अभिकर्मक में अभिलेय है और कम भारी तेलीय सतह के रूप में अलग हो जाते हैं।</p>



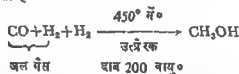
वृहत्मान निर्माण—मेथिल ऐल्कोहॉल बृहद मात्रा में निम्नांकित विधियों से बनाया जाता है

(1) सश्लेषणात्मक प्रक्रम—सश्लेषण दो पदों में होता है —

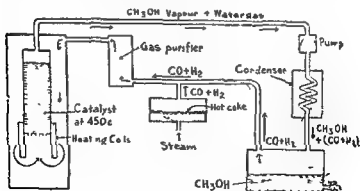
(अ) लाल तप्त कोक पर जल-वाष्प प्रवाहित करने पर जल गैस ( $\text{CO} + \text{H}_2$  का मिश्रण) प्राप्त होता है।



(ब) इस प्रकार निर्मित जल गैस का शोधन किया जाता है तथा आधे आयतन हाइड्रोजन के साथ, अधिक दाब पर (200 600 वायुमंडल), जिंक व क्रोमियम के ऑक्साइड के मिश्रण (बैसक क्रोमेट,  $4\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  उत्प्रेरक) पर,  $300-450^\circ \text{से}^\circ$  पर प्रवाहित की जाती है। इस क्रिया में जल गैस की  $\text{CO}$ , हाइड्रोजन द्वारा, उत्प्रेरक की उपस्थिति में अनुकूलतम ताप  $450^\circ \text{से}^\circ$  पर, अपचित होकर मेथेनॉल बनाती है।



उत्प्रेरक पर गैसों को लगातार प्रवाहित करने की व्यवस्था की जाती है ताकि बिना भग हुए मेथिल ऐल्कोहॉल का निर्माण होता रहे (देखो चित्र 13 I)। यथासम्भव सभी अनुकूल परिस्थितियों में मेथिल ऐल्कोहॉल की प्राप्ति लगभग मात्रात्मक होती है एवं प्रतिशत शुद्धता 99% होती है।

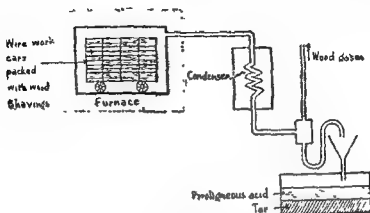


चित्र 13 I. जल गैस से मेथिल ऐल्कोहॉल का वृहत्मान निर्माण

(2) काष्ठ के सजक आसवन द्वारा—इस प्रक्रम में पहियेदार तारों (wires) से निर्मित गाड़ी में लकड़ी की छीलन डाली जाती है। यह गाड़ी इच्छानुसार



विशाल क्षतिज लोह-रिटॉर्ट के भीतर या बाहर चलाई जा सकती है तथा वायु की अनुपस्थिति में गर्म की जाती है ताकि सब वाष्पशील-उत्पाद निकल जाएँ (देखो चित्र 13.2)। आमतौर को नघनित्र की श्रेणियों से प्रवाहित करते हैं तथा



चित्र 13.2. लकड़ी का भजक आसवन

द्रवायनों के मिश्रण को ग्राही पात्र में एकत्रित कर लिया जाता है। वाष्पशील गैसों की गैस हार्डम में भेजा जाता है, यहाँ यह ईंधन के रूप में काम आती है। यह काष्ठ गैस (Wood gas) कहलाती है। काष्ठ-कोयला (Wood charcoal) रिटॉर्ट में बच रहता है।

आमतौर निम्नाविक्त द्रवों का मिश्रण होता है।

- (अ) मेथिल ऐल्कोहॉल ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 2—4%
- (ब) ऐसीटोन ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) 0.1—0.5%
- (स) ऐमोटिक अम्ल ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 5—8%

और इमे पाइरोलिग्निअस अम्ल (Pyroligneous Acid) या पाइरो अम्ल (Pyro Acid) कहते हैं। उपराक्त अवयवों के अतिरिक्त पाइरो अम्ल में काष्ठ-टार (Wood tar) एवं फिनोलिक यौगिक (Phenolic compounds) भी होते हैं। जलीय विलयन का आसवन किया जाता है और पाइरो अम्ल की वाष्प को गर्म दूधिया चूना [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  विलयन] युक्त बन्द पात्रों में प्रवाहित किया जाता है। इस प्रकार प्रवाहित होने समय पाइरो अम्ल का ऐमोटिक अम्ल  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  विलयन से अभिक्रिया करना है एवं अवाष्पशील कैल्सियम ऐमोएट में रूपान्तरित हो जाता है।



साथ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ  $(\text{COO})_2\text{Ca}$  के आसवन से ऐमोटिक अम्ल की पुनर्प्राप्ति हो जाती है।



आमृत में 40-60% तथा ऐसीटिक अम्ल होता है। इसे दाहक मोडा द्वारा उदासीन कर लिया जाता है; फलतः सोडियम ऐसीटेट बन जाता है।



परिणामी विलयन को ठंडा होने दिया जाता है, फलतः सोडियम ऐसीटेट के क्रिस्टलन तीन अणु क्रिस्टलन-जल के साथ ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) प्राप्त होते हैं। सोडियम ऐसीटेट को गम करके निजंतित किया जाता है, एवं निजल सोडियम ऐसीटेट का सांद्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ आसवन किया जाता है। इससे शुद्ध ग्लेशल (glacial) ऐसीटिक अम्ल प्राप्त होता है।

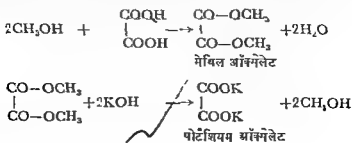


मेथिल ऐल्कोहॉल की वाष्प (व्ययनांक  $65^\circ\text{से}^\circ$ ), ऐसीटोन (व्ययनांक  $56^\circ\text{से}^\circ$ ) तथा जल अनामिकृत हो प्रवाहित होकर चली जाती है एवं द्रवित कर ली जाती है। जलीय आमृत, जिसमें ऐसीटोन व जल भी होता है, का प्रभाजी आसवन किया जाता है जिसमें 70% मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है। यह काष्ठ स्फिरिट कहलाता है। काष्ठ स्फिरिट का पुनः आसवन करने पर 98% मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

मेथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐसीटोन का शासन :

पूर्ण रूप से शुद्ध मेथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐसीटोन प्राप्त करने की निम्नांकित विधियाँ हैं

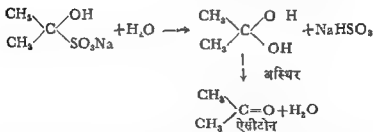
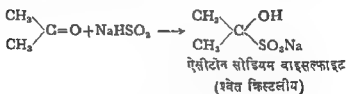
(1) मेथिल ऐल्कोहॉल के लिए—(अ) थोड़ी मात्रा में ऐसीटोन युक्त मेथिल ऐल्कोहॉल जब निजल ऑक्सेलिक अम्ल से अभिकृत कराया जाता है तो ठोस मेथिल आक्सेलेट प्राप्त होता है। यह ठोस आक्सेलेट छान कर तथा ऐसीटोन व अन्य अशुद्धियों को हटाने के लिए धोया जाता है। तब तक दाहक पोटैश की पर्याप्त मात्रा के साथ आसृत किया जाता है। इस प्रक्रम में मेथिल आक्सेलेट का दाहक पोटैश के साथ उबालन पर, इनका जल-अपघटन हो जाता है जिसमें अवाष्पशील पोटैशियम आक्सेलेट तो बच जाता है व वाष्पशील मेथेनॉल आमृत हो जाता है। आसृत मेथेनॉल का अनवृक्ष चूने पर सुखा कर, पुनः आसवन कर लेते हैं।



(ब) ऐसीटिक अम्ल से विलगित पाइरोलिमिनयस अम्ल के नमूने से मुद्ध  $\text{CH}_3\text{OH}$  प्राप्त करने की दूसरी विधि इसे निर्जल  $\text{CaCl}_2$  में अभिक्रिया कराने की है। इसमें क्रिस्टलीय यौगिक  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  बनता है। इन परिस्थितियों में ऐसीटोन अपरिवर्तित रहता है अत आसवन द्वारा पृथक् किया जा सकता है। आसवन प्लास्क के अवशेष का, तब उबलते जल से अपघटन करते हैं तथा मेथिल ऐल्कोहॉल का आसवन कर लिया जाता है।

इस प्रकार प्राप्त मेथिल ऐल्कोहॉल में अभी भी जल की अशुद्धि होती है। यह अनुबुले घूने पर बार-बार आसवन करके हटाई जाती है। अन्त में धात्विक कैल्शियम के साथ आसवन करते हैं जिसमें विशुद्ध मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

(2) ऐसीटोन के लिए—जब मेथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐसीटोन के मिश्रण की सांद्र  $\text{NaHSO}_3$  में अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐसीटोन का एक क्रिस्टलीय सोडियम बाइ-सल्फाइड यौगिक बनता है। अविलेय सोडियम बाइ-सल्फाइड यौगिक फिल्टर कर मेथिल-ऐल्कोहॉल में भुक्त करने के लिए धोया जाता है। इस बाइ-सल्फाइड यौगिक से तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की क्रिया से ऐसीटोन पुनः उत्पन्न हो जाता है जिसे कि प्रभाजी आसवन से विशुद्ध अवस्था में प्राप्त किया जाता है। इस प्रक्रम में बाइ-सल्फाइड यौगिक का, तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ उबालने के कारण, जल-अपघटन हो जाता है।

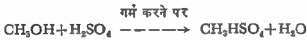


**गुण-भौतिक**—मेथिल ऐल्कोहॉल रमहीन, ज्वलनशील द्रव (बुझनांक  $64.5^\circ \text{से}^\circ$ ) है। ये शराब की सी गन्ध का होता है तथा स्वाद में जलन सी पैदा करता है। जल में यह सब अनुपातो में विलेय है। यदि इसे पिघा आए तो यह विपाक्य होता है। इसका कारण यह है कि उपचयन पर यह फार्मेल्डिहाइड तथा फार्मिक अम्ल जैसे कुछ विपाक्य यौगिक बनाता है। इस विपाक्य स्वभाव के कारण

यह एथिल ऐल्कोहॉल में, पीने के कार्य के अयोग्य बनाने के लिए, विकृत (denature) करने को मिलाया जाता है। विकृतीकृत एथिल ऐल्कोहॉल (Denatured Ethyl Alcohol) को मेथिलित स्प्रिट (Methylated Spirit) कहते हैं।

**रासायनिक**—पूँर्वोक्त सभी रासायनिक क्रियाएँ यह देता है। कुछ विशिष्ट अभिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं—

(1) गन्धकाम्ल के साथ अभिक्रिया—सान्द्र  $H_2SO_4$  के साथ गर्म किये जाने पर मेथिल हाइड्रोजन-सल्फेट प्राप्त होता है व थोड़ी मात्रा में डाइमेथिल सल्फेट बनता है।



मेथिल हाइड्रोजन सल्फेट का कम दाब पर आसवन करने से मेथिल सल्फेट में रूपान्तरण हो जाता है।



मेथिल सल्फेट मेथिलनकारक के रूप में काम में आता है।

(2) योगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reactions)—अनेक अकार्बनिक यौगिकों के साथ मेथेनॉल आणविक यौगिक, जैसे  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  आदि बनाता है।

**उपयोग**—यह (1) लैक (shellac) के विलायक के रूप में,

(2) एथिल ऐल्कोहॉल के विकृतीकारक (denaturant) के रूप में,

(3) फार्मेल्डिहाइड एवं फार्मेनिन के बहुवृत्तमान निर्माण में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में,

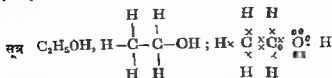
(4) ऑटोमोबिल—रेडियेटर्स के लिए अहिमकारी (antifreeze) के रूप में काम आता है।

**परीक्षण**—(1) सान्द्र  $H_2SO_4$  तथा सैलिसिलिक अम्ल के साथ गर्म करने पर यह मेथिल सैलिसिलेट बनाता है, जिसकी ऑयल ऑफ विन्टर ग्रीन (Oil of Winter Green) के समान, एक विशेष गंध होती है (एथिल ऐल्कोहॉल इस गुण में भिन्न है)।

(2) आयोडीन एवं क्षार के साथ गर्म करने पर यह आयोडोफार्म नहीं बनाता है (एथेनॉल से विभेद)।

(3) पोटैशियम डाइक्रोमेट तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किए जाने पर यह फार्मेल्डिहाइड की तीखी अभिलाक्षणिक गंध देता है।

एथिल ऐल्कोहॉल, मद्य-स्परिट (Ethyl Alcohol, Spirit of Wine)



इसे साधारण रूप से ऐल्कोहॉल ही कहते हैं। यह सर्वप्रमुख ऐल्कोहॉल है। औपधियो एवं उद्योग में यह बहुतायत से उपयोग में आता है।

बनाने की विधिया—इनके लिए ऐल्कोहॉल्स के बनाने की सामान्य विधि पा देखो।

एथिल ऐल्कोहॉल का बहुलमान निर्माण—

बड़े पैमाने पर एथेनॉल के निर्माण में दो विधिया अधिक लाभदायक हैं।

(1) स्टार्च युक्त पदार्थों, जैसे जौ, चावल, आलू आदि के किण्वन से।

(2) शीरा (Molasses—मोलैसेज) से किण्वन द्वारा—मोलैसेज या शीरा शर्करा उद्योग में अपशिष्ट उत्पाद होता है। इसमें 20% शर्करा, 32% प्रतीप शर्करा (Invert Sugar, ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस का निर्माण) होती है।

एथेनॉल के निर्माण का वर्णन करने से पूर्व किण्वन (Fermentation) का स्पष्टीकरण किया जाएगा।

किण्वन—“जटिल नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक पदार्थों द्वारा (जो कि ऐन्जाइम कहलाते हैं) जटिल कार्बनिक अणुओं का सरल अणुओं में अपघटन होना किण्वन कहलाता है।” इस प्रक्रम में ऊष्मा का उन्मोचन होता है एवं गैस निकलती है। ऐन्जाइम जीवों में उपस्थित होते हैं। उदाहरणार्थ—

(i) शर्करा विलयन से शराब का उत्पादन।

(ii) दूध का खट्टा होना (souring)।

गैस निकलने के कारण किण्वन के समय द्रव उबलता हुआ प्रतीत होता है। पास्तुर (Pasteur) के अनुसार किण्वन विलयन में उपस्थित किसी जीव (जिन्हें किण्व—Ferment—कहते हैं) द्वारा होता है या फिर किसी सूक्ष्म जीव, जो कि विलयन के सम्पर्क में आता है, द्वारा होता है। दूसरे शब्दों में, पास्तुर के अनुसार, किण्वन कार्बनिक योगिकों पर (विलयन अवस्था में) कुछ विशेष प्रकार के सूक्ष्म जीवों की शरीर क्रियात्मक सक्रियता (Physiological Activity) के कारण होता है। किण्व प्रायः एक प्रकार के यीस्ट (खमीर), अपने विकास और वृद्धि के लिए ऊर्जा काम में लेते हैं। यह ऊर्जा किण्वन प्रक्रम के परिणामस्वरूप उत्पन्न होती है।

इस सिद्धान्त की पुष्टि में पास्तुर ने दिखाया कि जब यीस्ट के जीवित कोश शर्करा के विलयन में डालते हैं, तो किण्वन प्रारम्भ हो जाता है। लेकिन यदि विलयन को उबालकर, वायु-सम्पर्क से रहित (क्योंकि वायु में अनगणित यीस्ट कोशिकाएँ तैरती रहती हैं) रखा जाता है, तो किण्वन नहीं होता है। इसका कारण यह है कि उबालने पर विलयन में उपस्थित यीस्ट कोशिकाएँ पूर्ण रूप से नष्ट हो जाती हैं।

लेकिन जब बुकनर (Buchner) ने यह सिद्ध किया कि निर्जीव सूक्ष्म-जीव (निर्जीव-किण्व) भी इसी प्रकार में किण्वन कर सकते हैं, तो पास्तुर का सिद्धान्त अमान्य हो गया। अपने इस सिद्धान्त की पुष्टि में, बुकनर ने जीवित यीस्ट कोशिकाओं तथा बालू के मिश्रण को पीसा जिससे यीस्ट कोश नष्ट हो गये। इस सबलित (crushed) पदार्थ को (जल के साथ) छानने के बाद जो 'फिल्टरित प्राप्त हुआ यद्यपि वह जीवित कोशों में शून्य था तो भी निश्चित रूप से शर्करा विलयन को एथेनॉल में रूपान्तरित करने की क्षमता रखता था। किण्वीकरण की शक्ति एक एन्जाइम—जाइमेस की उपस्थिति के कारण मानी गई। यह जाइमेस (जीवित यीस्ट कोशों की वृद्धि के समय लवित) नष्ट यीस्ट कोशों के निष्कर्ष में उपस्थित था। जीवित सूक्ष्म जीव (जैसे—यीस्ट व अन्य प्रकार के जीवाणु) एन्जाइम पैदा करते हैं। यही कारण है कि किण्वन के प्रक्रम काल में जीवित सूक्ष्म जीवों का अस्तित्व अत्यावश्यक है। प्रक्रम काल में इन सूक्ष्म जीवों को जीवित रखने के लिए प्रत्येक सावधानी रखी जाती है। उदाहरण के लिए, यदि जीवित जीवों की वृद्धि रुकती है, तो एन्जाइम की उत्पत्ति भी रुकेगी और फलतः किण्वन का प्रक्रम रुक जायेगा।

**एन्जाइम्स (Enzymes)**—एन्जाइम्स प्रोटीन्स के समान सघटन वाले निर्जीव कोलाइडी एवं अत्यन्त जटिल नाइट्रोजन युक्त पदार्थ होते हैं। उच्च तथा सूक्ष्म जीवों के जीवित कोशों द्वारा एन्जाइम्स (कार्बनिक उत्प्रेरक) का स्रवण (secretion) होता है। सूक्ष्म जीवों में अनेक प्रकार के एन्जाइम्स होते हैं। कारण कि इनमें वृद्धि, पाचन, प्रजनन आदि सभी कार्य एक ही कोश में होते हैं (उदाहरणार्थ—यीस्ट कोशों में स्यूक्रेस, माल्टेस, लैक्टेन आदि एन्जाइम होते हैं।) अत्रिंकांश जीव-रासायनिक अभिक्रियाएँ एन्जाइम द्वारा नियन्त्रित होती हैं। उदाहरण के लिए, स्टार्च और इक्षु शर्करा (Cane Sugar) मानव भोजन के मुख्य अंग हैं। स्टार्च टायालिन (Ptyalin) नामक एन्जाइम, जो कि सार में उपस्थित होता है, द्वारा माल्टोस में रूपान्तरित हो जाता है। मानव प्रणाली में एन्जाइम जैसे कि ऐमिलोप्टिन्स (Amylopsin), डायस्टेस (Diastase), माल्टेस (Maltase), इनवर्टेस (Invertase) आदि कार्बोहाइड्रेट्स को मुख्य रूप से डेक्स्ट्रो-ग्लूकोस (Dextro Glucose) में रूपान्तरित करते हैं। यह ग्लूकोस रक्त में अवशोषित होकर मानव शरीर के कोशों एवं ऊतकों (Tissues) के कार्य में उपयोग में आता है।

### एन्जाइम्स की विशेषताएँ—

(1) ताप तथा  $pH$  का प्रभाव—एन्जाइम्स की उत्प्रेरक क्रियाशीलता ताप एवं द्रव्यता ( $pH$ ) पर निर्भर करती है। प्रत्येक एन्जाइम के लिए विशेष  $pH$  होता है जिस पर इसकी उत्प्रेरक क्रियाशीलता सर्वाधिक होती है। यह  $pH$  उनके लिए अनुकूलतम  $pH$  कहलाता है। इसी प्रकार जिस ताप पर इसकी सक्रियता सबसे अधिक हो, वह ताप अनुकूलतम ताप कहा जाता है। अधिकांश एन्जाइम उदासीन अथवा मृदु क्षारीय माध्यम में (जैसे—ट्रिप्सिन—Trypsin) सबसे अधिक क्रिया करते हैं और कुछ मृदु अम्लीय विलयन में (जैसे—पेप्सिन—Pepsin) क्रिया करते हैं। अधिकांश एन्जाइम्स के लिए अनुकूलतम ताप  $37^{\circ}$  से० है। ताप में वृद्धि या कमी एन्जाइम्स की सक्रियता पर प्रभाव डालने में है। उदाहरणार्थ  $0^{\circ}$  से० पर अधिकांश एन्जाइम्स निष्क्रिय हो जाते हैं और  $100^{\circ}$  से० पर नष्ट हो जाते हैं।

(2) एन्जाइम क्रिया की चरणशीलता (Selectivity)—ये अपनी सक्रियता में चरणशील होते हैं। उदाहरणार्थ—जाइमेस एन्जाइम केवल ग्लूकोस पर क्रिया करके एथेनॉल बनाता है। लैक्टोस केवल लैक्टोस पर क्रिया कर गैलेक्टोस बनाता है। डायस्टेस स्टाच का केवल माल्टोस में जल-अपघटन उत्प्रेरित करता है, लेकिन माल्टोस का ग्लूकोस में जल-अपघटन करने के लिए माल्टेस एन्जाइम की आवश्यकता होती है। इनवर्टेस शुक्रोस को केवल शुक्रोस व फ्रक्टोस में ही बदलता है लेकिन शुक्रोस व फ्रक्टोस दोनों को एथेनॉल व  $CO_2$  में परिवर्तित करने के लिए जाइमेस एन्जाइम की आवश्यकता होती है। अतः एन्जाइम्स की क्रिया स्थान और चाबी की व्यवस्था के समान होती है। जिस प्रकार एक चाबी एक विशेष लाला ही खोल सकती है, उसी प्रकार एक एन्जाइम किसी कार्बनिक पदार्थ विशेष पर ही क्रिया करेगा।

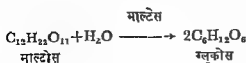
(3) एन्जाइम्स की उत्प्रेरणात्मक सक्रियता—एन्जाइम्स सच्चे उत्प्रेरक होते हैं, क्योंकि अपनी मात्रा से हजारों गुना मात्रा वाले पदार्थ का रूपान्तरण कर देते हैं। अधिकांश एन्जाइम्स जल-अपघटनीय (अर्थात् जल और कार्बनिक पदार्थ में ये पारस्परिक क्रिया कराते हैं जिससे नया पदार्थ उत्पन्न होता है) होते हैं और शनः शनः अभिक्रिया (जिसे ये उत्प्रेरित करते हैं) काल में अप्रकट होते जाते हैं। उत्प्रेरक विषयों के प्रति ये अत्यन्त सुग्राह्य (Sensitive) होते हैं, एवं पाण्डू, आर्सेनिक आदि के लवणों (उत्प्रेरक-विष) द्वारा निष्क्रिय हो जाते हैं। एन्जाइम्स किसी उत्कमणीय अभिक्रिया की सामान्य अवस्था में परिवर्तन नहीं करते हैं। ये केवल अभिक्रिया गति में ही परिवर्तन ला सकते हैं।

विभिन्न प्रकार के एन्जाइम्स—अग्रलिखित सारणी मध्ये में कुछ मुख्य वर्गों के एन्जाइम्स का उल्लेख करती है।

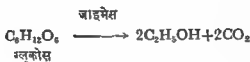




(ii) माल्टेस—यस माल्टोस को ग्लूकोस में जल-अपघटित करता है।



(iii) ज़ाइमेस—यह ग्लूकोस का  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2$  में रूपान्तरण करता है।

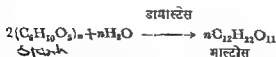


(1) स्टार्च-युक्त पदार्थों से एथेनॉल का निर्माण—इस प्रक्रम में तीन पद होते हैं

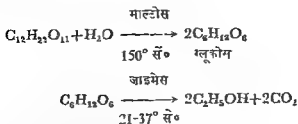
(i) स्टार्च निष्कर्षण—स्टार्च-युक्त पदार्थ जैसे जौ, चावल, आलू, मक्का आदि अधिक दाब व  $140^\circ$  सें० पर वाष्प के साथ गर्म किए जाते हैं। इससे स्टार्च-विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन को मैश (Mash) कहते हैं।

(ii) स्टार्च का माल्टोस-शर्करा में जल-अपघटन—उपरोक्त विधि से प्राप्त स्टार्च विलयन (मैश) का, जल-अपघटनीय एन्जाइम डायस्टेस की सक्रियता द्वारा, माल्टोस में रूपान्तरण किया जाता है। थोड़ी मात्रा में डायस्टेस जौ में होता है तथा जौ के अंकुरण पर और अधिक उत्पन्न किया जा सकता है। डायस्टेस उत्पादन के लिए  $10-13^\circ$  सें० ताप पर जौ को कुछ दिनों के लिए अंकुरित होने दिया जाता है। बूढ़ि को रोकने के लिए जौ  $60^\circ$  सें० तक गर्म किया जाता है। शुष्क अंकुरित जौ का तकनीकी नाम माल्ट (Malt) है।

इस माल्ट को मैश में मिलाते हैं व ताप  $50-60^\circ$  सें० तक बढ़ाया जाता है। लगभग आधा घण्टे में स्टार्च, जल-अपघटनीय एन्जाइम डायस्टेस की सक्रियता द्वारा माल्टोस शर्करा में रूपान्तरित हो जाता है।

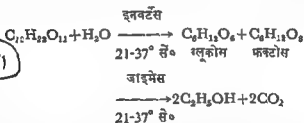


(iii) माल्टोस का ऐल्कोहॉल में रूपान्तरण—उपरोक्त विधि से प्राप्त माल्टोस विलयन में यीस्ट मिलाया जाता है। फलतः, माल्टेस एन्जाइम की सक्रियता द्वारा, माल्टोस ग्लूकोस में रूपान्तरित हो जाता है और तब ज़ाइमेस एन्जाइम (यह भी यीस्ट में उपस्थित होता है) की सक्रियता द्वारा ग्लूकोस एथिल ऐल्कोहॉल व  $\text{CO}_2$  में रूपान्तरित हो जाता है।



(2) एथेनॉल का मोलसेज (शीरा) द्वारा निर्माण—

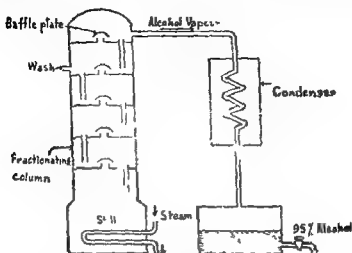
यह शर्करा के क्रिस्टनीकरण के बाद प्राप्त अवशिष्ट द्रव होता है। इनमें 30% शर्करा व 32% प्रतीप शर्करा (ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस का मिश्रण) होती है। मोलसेज के विलयन को लगभग त्रिगुणित तनु किया जाता है। यीस्ट कोषों की वृद्धि में विरोधी जीवाणुओं की वृद्धि रोकने के लिए थोड़ा सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाया जाता है। यीस्ट कोशों, जिन्हें मोलसेज में उपस्थित हुई शर्करा व प्रतीप शर्करा के ऐल्कोहॉली किण्वन के लिए डाला जाता है, के तीव्र जनन के लिए  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  का पोषक विलयन मोलसेज के विलयन में मिलाया जाता है। यीस्ट तथा शीरे के विलयन के बीच अभिक्रिया काष्ठ पात्रों में कराई जाती है। किण्वन प्रक्रम के समय ऊष्मा का उन्मोचन होता है व ताप  $21-37^\circ \text{ से}^\circ$  के बीच रखा जाता है। यीस्ट में उपस्थित एन्जाइम इनवर्टेस इस शर्करा को प्रतीप शर्करा में जल-अपघटित करता है तथा जाइमेस एन्जाइम (जो यीस्ट में ही होता है) किण्वनीय शर्कराओं (ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस) को एथेनॉल व  $\text{CO}_2$  में रूपान्तरित करता है।



1991

आसवन—उपरोक्त दोनों प्रक्रमों में  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  का तनु विलयन (7-8%) ही प्राप्त किया जा सकता है क्योंकि एथेनॉल की 15% से अधिक सांद्रता होने पर यीस्ट कोश जीवित नहीं रह पाते हैं। अतः किण्वित द्रव जिसे वाश (Wash) कहते हैं, में अधिक से अधिक 14-18% ऐल्कोहॉल होता है। सांद्रता बढ़ाने के लिए इसका विशेष प्रकार के अभिकल्पित प्रभाजी स्तम्भों द्वारा (देखो चित्र 13.3), प्रभाजी आसवन करते हैं। प्रभाजी स्तम्भ में अनेक प्लेट युक्त मिश्र-डायफ्राम होते हैं। प्लेट्स के बीच में छिद्र होता है जो बाधिका-प्लेट्स द्वारा ढका होता है। द्रव को उच्च प्लेट से नीचे वाली प्लेट में जाने देने के लिए प्रत्येक डायफ्राम में एक नलिका लगी होती

है स्तम्भ को तली भाप कुण्डलियों द्वारा गर्म की जाती है। जैसे ही वाष्प नीचे गिरना है, इसका धार धार वाष्पन व सघनन होता है। ऐसा होने से लगभग विशुद्ध



चित्र 13'3 प्रभाजी स्तम्भ

एल्कोहॉल की वाष्प ही शीघ्र तक पहुँच पाती है एवं जल व अन्य अशुद्धियाँ नीचे तली में एकत्रित हो जाती हैं। एल्कोहॉल की वाष्प शीघ्र से सघनन में ले जायी जाती है। द्रवित द्रव लगभग 95% शुद्ध एल्कोहॉल होता है। इसे परिशोधित स्प्रिट (Rectified spirit) भी कहते हैं। आधार में उच्च ब्वयनांक वाले एल्कोहॉल का मिश्रण जिसे फ्यूजेल तेल (Fusel Oil) कहते हैं, एकत्रित होता है।

**परिशुद्ध (Absolute) एल्कोहॉल (जल-मुक्त एल्कोहॉल)**—परिशोधित एल्कोहॉल में 95.6% एथेनॉल व 4.4% जल होता है। यह एक स्थिर ब्वयी मिश्रण (Constant Boiling Mixture) होता है जिसका ब्वयनांक  $78.13^{\circ}\text{C}$  होता है। अतः प्रभाजी आसवन से इससे अधिक (95.6% से अधिक) शुद्धता वाला एल्कोहॉल प्राप्त नहीं किया जा सकता।

इसलिए परिशुद्ध एल्कोहॉल अग्रलिखित दो प्रक्रमों में से किसी भी एक प्रक्रम द्वारा प्राप्त किया जाता है —

(अ) अन्तिम जलाश का निर्जलोकारको द्वारा अपनयन (Removal)—जब परिशोधित स्प्रिट (95.6%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) की वाष्प अनवृद्ध चूने (Quick lime— $\text{CaO}$ ) पर प्रवाहित की जाती है, तो 0.3% जल-युक्त एथेनॉल प्राप्त होता है। सामान्य रूप से इसे ही परिशुद्ध एल्कोहॉल (99.7%) कहते हैं। अन्तिम जलाश को हटाने के लिए, इस एल्कोहॉल (99.7% शुद्ध) की वाष्प धात्विक मैग्नीशियम अथवा कैल्सियम पर प्रवाहित करते हैं।

(ब) अन्तिम जलाश का स्थिर क्वथन (Azeotropy) द्वारा अपनयन—उद्योग में बड़े पैमाने पर परिशुद्ध ऐल्कोहॉल, परिशोधित स्फिरिट का बेन्जीन के आधिव्य के साथ मिलाकर आसवन करके प्राप्त करते हैं।

बेन्जीन (74.1%), ऐल्कोहॉल (18.5%) तथा जल (7.4%) एक स्थिर क्वाथी (Azeotropic) मिश्रण बनाते हैं। यह  $65^{\circ}$  से० पर उबलता है। अतः जब मिश्रण को गर्म करते हैं, तो सब जल त्रिजगी (Ternary) मिश्रण के रूप में निकल जाता है।

अवशिष्ट बेन्जीन ऐल्कोहॉल के साथ द्विजगी मिश्रण (बेन्जीन 67.6%, ऐल्कोहॉल 32.4%) बनाती है। यह  $68.25^{\circ}$  से० पर उबलता है। अतः, जब मिश्रण गर्म किया जाता है, तो सब द्विजगी मिश्रण निकल जाता है और फिर अवशिष्ट द्रव को गर्म करने पर परिशुद्ध ऐल्कोहॉल  $78.5^{\circ}$  से० पर वासुत होने लगता है।

इस विधि में 100 लिटर 95% एथिल-ऐल्कोहॉल से लगभग 60 लिटर परिशुद्ध ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

ऐल्कोहॉल में, निर्जल  $\text{CuSO}_4$  के कुछ क्रिस्टल डाल कर, जल की उपस्थिति में श्वेत निर्जल काँवर सल्फेट नीला हो जाता है।

नोट—कैल्सियम क्लोराइड परिशुद्ध ऐल्कोहॉल बनाने के प्रयोग में नहीं आ सकता है, कारण कि यह ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया कर  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  बनाता है।

ऐल्कोहॉली किण्वन उद्योग के उप-उत्पाद—ये निम्नांकित हैं :—

(1) कार्बन डाइआक्साइड—किण्वन के समय यह निकलती है। इसे अधिक दाब पर लोहे के मिलिण्डरो में एकत्रित कर लेते हैं। यह (i) प्रशीतन में (ii) वायु मिश्रित जल (aerated water) में तथा (iii) मेथेनॉल के सश्लेषणात्मक निर्माण में काम आती है।

(2) आर्गल या टार्टर (Argol or Tartar)—यह भूरे निक्षेप (deposit) के रूप में किण्वन होज में मिलता है। यह टार्टरिक अम्ल के निर्माण में काम में आता है।

(3) ऐसेटऐलिहवाइड—अपरिष्कृत एथेनॉल के आसवन का यह प्रथम प्रभाज होता है। शुद्ध ऐसेटऐलिहवाइड की पुनर्प्राप्ति के लिए यह प्रभाज काम में लिया जाता है।

(4) फ्यूजेल तेल—आसवन का यह अन्तिम प्रभाज होता है। इसमें मुख्य रूप

से ऐमिल ऐल्कोहॉल्स का मिश्रण होता है। इन्हें ऐमिल ऐसीटेट में रूपान्तरित किया जाता है। ऐमिल ऐसीटेट अत्यन्त उपयोगी औद्योगिक विलायक है।

(5) भुक्तशेष वाश (Spent Wash)—ऐल्कोहॉल निष्कासन के पश्चात् अवशेष को भुक्तशेष (बचा-खचा) वाश कहते हैं। कच्चे माल में उपस्थित सभी प्रोटीन्स तथा बसा युक्त पदार्थ इसमें उपस्थित होते हैं। जानवरों के खाद्य पदार्थ के रूप में यह उपयोग आता है।

विकृतीकृत ऐल्कोहॉल (Denatured Alcohol) अथवा मेथिलित स्प्रिट (Methylated spirit) — यह केवल पीने के कार्यों के लिए अनुचित की हुई (विकृतीकृत), परिशोधित स्प्रिट होती है। इसे विकृत करने के लिए विपाकत पदार्थ जैम मेथेनॉल, पिरिडीन, पेट्रोलियम नैफथा अदि मिला देते हैं। भारत में विकृतीकरण लगभग 5% रबड़ आसुत तथा 5% पिरिडीन क्षारको को मिलाकर किया जाता है। मेथिलित स्प्रिट का उपयोग अधिकांश प्रलेपो (Paints) में, वाणिशो में तथा शल्य चिकित्सा (Surgery) में बाहरी अनुप्रयोग के लिए होता है। यह कर मुक्त होती है जब कि ऐल्कोहॉल (ओ पेय के रूप में उपयोग में आता है) पर भारी कर लगता है।

पाँवर ऐल्कोहॉल—आजकल पेट्रोल, डेन्जीन, ईयर आदि के साथ मिलाकर ऐल्कोहॉल शक्ति उत्पादन के लिए प्रयुक्त होता है। इस प्रकार शक्ति उत्पादन में प्रयुक्त ऐल्कोहॉल का तकनीकी नाम पाँवर ऐल्कोहॉल है। हमारे देश में, पेट्रोलियम के काफी सीमित साधन होने के कारण, पावर-ऐल्कोहॉल का उपयोग आवश्यक दिख रहा है।

एथिल ऐल्कोहॉल के गुण : भौतिक—एथिल ऐल्कोहॉल रंगहीन, ज्वलनशील (ब्वथनांक  $78^{\circ}50'$  से०) द्रव है। इसकी गंध रचिकर होती है व स्वाद में जलन सी होती है। जल में यह सभी अनुपातों में विलेय है। जल में घोलने पर ऊष्मा का उन्मोचन तथा आयतन का संकुचन होता है। यह अत्यन्त आर्द्रताग्राही (hygroscopic) है। थोड़ी मात्रा में पिये जाने पर यह एक अच्छा उद्दीपक (stimulant) है। अनेक कार्बनिक पदार्थों के लिए यह उत्तम विलायक है।

रासायनिक—पूर्वोक्त सभी रासायनिक क्रियाएँ यह दिखाता है। कुछ विशिष्ट अभिक्रियाएँ आगे दी गई हैं।

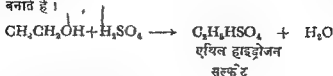
(1) सांद्र  $H_2SO_4$  की क्रिया—एथेनाल पर सांद्र  $H_2SO_4$  की क्रिया दो बातों पर निर्भर करती है—

(i) क्रिया के ताप पर

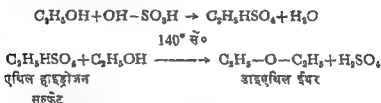
(ii)  $C_2H_5OH$  तथा  $H_2SO_4$  के अनुपात पर

भिन्न-भिन्न तापो पर ऐल्कोहॉल व अम्ल के विभिन्न अनुपात के अनुसार चार मुख्य उत्पाद प्राप्त होते हैं।

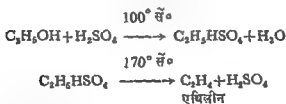
(अ)  $100^{\circ}$  से० पर दोनों अणुधार के अनुपात में क्रिया कर एथिल हाइड्रोजन सल्फेट बनाते हैं।



(ब) यदि एथेनॉल अधिक हो तो लगभग  $140^{\circ}$  से० पर डाइ-एथिल ईथर प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया दो पदों में होती है



(स) यदि साम्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  अधिक हो, तो दोनों के मिश्रण की  $165-170^{\circ}$  से० पर अभिक्रिया से एथिलीन उत्पन्न होती है। अभिक्रिया दो पदों में होती है।



(द)  $0^{\circ}$  से० और अधिक दाब पर दोनों की पारस्परिक क्रिया से डाइएथिल सल्फेट प्राप्त होता है।



✓ (2) हैलोफॉर्म अभिक्रिया—(अ) आयोडीन तथा क्षारीय विलयन की अभिक्रिया से एथेनाल आयोडोफॉर्म (अभिलाक्षणिक रंग व गंध युक्त) बनाता है। यह अभिक्रिया आयोडोफॉर्म परीक्षण भी कही जाती है।



(ब) इसी प्रकार  $\text{C}_2\text{H}_5$  और क्षार विलयन या विरजक चूर्ण से क्रिया कर यह क्लोरोफॉर्म बनाता है।

**उपयोग—**(i) विभिन्न प्रकार के ऐल्कोहली पेय तथा शराब के रूप में प्रयुक्त होता है ।

(ii) औषधीय टिन्क्चर बनाने के काम में आता है ।

(iii) क्लोरोफार्म, ईथर, आयोडोफार्म आदि के निर्माण के काम में आता है ।

(iv) रंग, वार्निश, पालिश, मुगधिया, फलों के इत्र, पारदर्शी साबुन आदि बनाने के काम में आता है ।

(v) प्रयोगशाला में विसायक के रूप में काम आता है ।

(vi) पाथर ऐल्कोहल के रूप में ईंधन के काम में भी आता है ।

(vii) मरे हुए जीवों को सुरक्षित रखने के काम में आता है ।

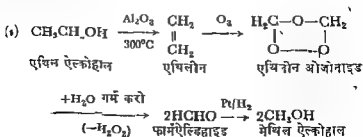
**परीक्षण—**(1) आयोडोफार्म परीक्षण—थोड़ी मात्रा में तनु जलीय ऐल्कोहली विलयन को  $\text{NaOH}$  से क्षारीय किया जाता है । आयोडीन का  $\text{KI}$  में विलयन, तब तक इसमें बूढ़-बूढ़ करके डालते हैं जब तक कि दीर्घ स्थायी हल्का पीला रंग विलयन में न आ जाए । यह मिश्रण को जल-ऊष्मक पर  $60^\circ \text{ से } 0^\circ$  पर गर्म करते हैं । पीले रंग के आयोडोफार्म के क्रिस्टल पृथक हो जाते हैं जो अपनी अभिलाक्षणिक गंध से पहचाने जाते हैं ।

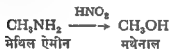
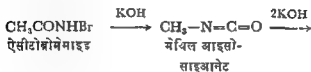
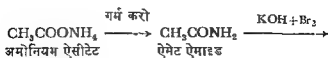
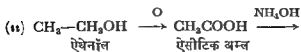
(2) ऐथेनॉल की  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  व तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ परीक्षण नलिका में गर्म करो ।  $\text{CH}_3\text{CHO}$  की अभिलाक्षणिक गंध प्राप्त होती है ।

(3) कुछ बूढ़े मात्रे  $\text{H}_2\text{SO}_4$  तथा ग्लैशन ऐसीटिक अम्ल के साथ ऐथेनॉल गर्म किये जाने पर यह फलों की सी खबिकर गंध देता है । यह गंध एथिल ऐसीटेट (एस्टर) की होती है ।

**ऐथेनॉल और एथेनॉल का अन्तर्परिवर्तन—**

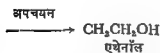
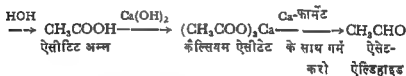
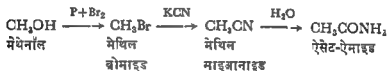
(अ) ऐथेनॉल से ऐथेनॉल में परिवर्तन—यह निम्न किसी भी विधि से किया जा सकता है :—



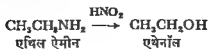
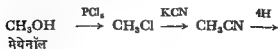


(ब) मथेनाल से एथेनॉल में परिवर्तन—यह परिवर्तन निम्न किसी भी विधि द्वारा किया जा सकता है —

(i)



(ii)

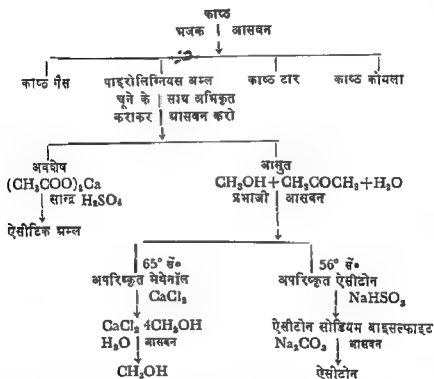




## पुनरावर्तन

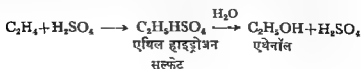
## मेथिल ऐल्कोहॉल का निर्माण—

- (1) यह जल गैस से सश्लेषण द्वारा निर्मित किया जाता है।  
 (2) काष्ठ के भजक आसवन (वायु-सम्पर्क रहित आसवन) द्वारा भी इसका निर्माण होता है। काष्ठ के भजक आसवन विधि को प्रक्रम चित्र में नीचे दर्शाया गया है।



## एथिल ऐल्कोहॉल का निर्माण—

- (1) यह एथिलीन का सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  में अवशोषण करके एवं इस प्रकार निर्मित उत्पाद को, जल के साथ उबालकर, अपघटित करके बनाया जाता है।



- (2) यह (अ) मोलेसेज (शीरा) और (ब) स्टार्च, के किण्वन से बनाया जाता है।



- 4 (अ) मेथेनॉल का (i) पाइरोलिम्नियम अम्ल तथा (ii) कार्बन मोनो-ऑक्साइड से बड़ी मात्रा में उत्पादन किस प्रकार किया जाता है ?  
(ब) मेथेनॉल को एथेनॉल में कैसे परिवर्तित करेंगे ?
- 5 (i) एन्जाइम क्या है ?  
(ii) शोरे से एथेनॉल बनाने में कौन-कौन से एन्जाइम प्रयुक्त होते हैं ?  
(iii) एन्जाइम की क्रिया से अकार्बनिक उत्प्रेरक की क्रिया की तुलना कीजिए ।
- 6 (अ) बताओ कि क्यों —  
(i) किमी ऐल्कोहॉल का क्वथनांक मग्न ऐल्केन के क्वथनांक से अधिक होता है ।  
(ii) एथेनॉल जल में विलेय है जबकि ईथर अविलेय है ।  
(iii) ईथर का क्वथनांक मग्न ऐल्कोहॉल के क्वथनांक से कम होता है ।  
(iv) कम ताप पर मेथेनॉल द्रव है जबकि एथेन गैस है ।  
(ब) आप 'स्थिरकवाधी' शब्द में क्या समझते हैं ? 95% ऐल्कोहॉल से परिशुद्ध ऐल्कोहॉल कैसे प्राप्त करेंगे ?
- 7 (अ) हाइड्रोजन बन्ध क्या है ? निम्नलिखित में कौन से यौगिक उसी प्रकार के दूसरे अणु से हाइड्रोजन बन्ध बनाते हैं  
 $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_4$   
(ब) ऐसा क्यों होता है, समझाइए ?  
(i) यद्यपि एथेनॉल का अणुभार क्लोरोएथेन से कम है फिर भी इसका क्वथनांक अधिक है ।  
(ii) डाइमेथिल ईथर सामान्य ताप पर गैस है जबकि एथेनॉल द्रव है ।  
(iii) जल जलते हुए ऐल्कोहॉल को बुझा देता है, परन्तु जलती हुई गैसोलीन को नहीं ।
- 8 एथिल ऐल्कोहॉल अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल की परस्पर क्रिया से कौन-कौन से विभिन्न यौगिक बनते हैं ? किसी एक ऐसे यौगिक की विशुद्ध अवस्था में बनाने की विधि का वर्णन करो ।
- 9 एथिल ऐल्कोहॉल अथवा मेथिल ऐल्कोहॉल के व्यापारिक निर्माण का

वर्णन करो। दोनों में से किसी में भी, हाइड्रॉक्सिल समूह की उपस्थिति दिखाने के लिए कौन सी क्रिया करोगे ?

10 निम्नलिखित के मध्य कंथे विभेद करोगे —

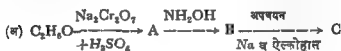
(क) ऐसीटोन, एथेनॉल और डाइमेथिल ईथर।

(ख) प्राथमिक व द्वितीयक एल्कोहॉल।

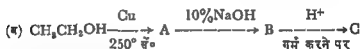
(राज० प्रथम वर्ष, टी०डी०सी० 1971)

11 एल्कोहॉल को शकरा से शुद्ध अवस्था में प्राप्त करने की विधि का संक्षेप में वर्णन कीजिए। (राज० प्रथम वर्ष, टी०डी०सी० 1971)

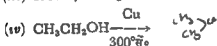
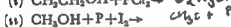
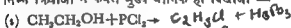
12. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद A, B व C ज्ञात कीजिए —



(राज० प्रथम वर्ष, टी०डी०सी० 1971)



13 निम्न क्रियाओं में केवल मुख्य यौगिक ही दिखाओ —



14 निम्न वाक्यों में रिक्त स्थान की पूर्ति कीजिए —

(i) ऐल्किल हैलाइड्स और जलीय क्षार की अभिक्रिया में बनते हैं।

(ii) कीटोन के  $LiAlH_4$  द्वारा अपचयन में द्वितीयक एल्कोहॉल बनता है।

(iii) जल और एल्कोहॉल के अणु में प्रबल हाइड्रोजन बन्धन होने के कारण वे अपन सामान अणुभार वाले यौगिकों से अधिक ताप पर स्वयन्नाकृत होते हैं।

(iv) ऐल्काइसाइड आयन ( $RO^-$ ), एल्कोहॉल ( $ROH$ ) की अपेक्षा प्रबल होता है।

अनुविमर्श

(v) प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स के अपचयन से... .. बनते हैं।

(11) ऐल्कोहॉल में एक ... .. हाइड्रोजन परमाणु होता है जिसे सोडियम से विस्थापित किया जा सकता है।

[उत्तर—(i) ऐल्कोहॉल, (ii) द्वितीयक, (iii) हाइड्रोजन, (iv) न्यूक्लियोफिल, (v) ऐल्डिहाइड, (vi) सक्रिय]।

15. एथेनॉल के बनाने की औद्योगिक विधि लिखिए।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

16. शीरे से परिशुद्ध ऐल्कोहॉल बनाने की औद्योगिक विधि का वर्णन कीजिए। पावर ऐल्कोहॉल क्या है और इसको परिशोधित स्पिरिट (Rectified Spirit) में किस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है?

(राज० पी०एम०टी०, 1972)



17. मेथेनॉल बनाने की औद्योगिक विधि लिखिए।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

18. जल गैस से मेथिल ऐल्कोहॉल औद्योगिक मात्रा में किस प्रकार से बनाते हैं? (i) परिशुद्ध ऐल्कोहॉल, (ii) परिशोधित स्पिरिट तथा (iii) मेथिलित स्पिरिट क्या हैं?

(यू०पी० इन्टर, 1974)

19. आणविक सूत्र  $C_4H_{10}O$  के कितने विभिन्न समावयवी ऐल्कोहॉल सम्भव हैं? उनके नाम लिखिए। उनमें आप किस प्रकार विभेद करेंगे?

(राज० पी०एम०टी०, 1973)

20. एथिल ऐल्कोहॉल का औद्योगिक निर्माण शीरे से किस प्रकार किया जाता है? एथिल ऐल्कोहॉल से निम्नलिखित यौगिक किस प्रकार बनाए जा सकते हैं?

(क) मेथिल ऐल्कोहॉल (ख) ऐमीटिक ऐनहाइड्राइड (ग) एथिल ऐमीन

(घ) डाइएथिल ईथर

(यू०पी० इन्टर, 1973)

21. शीरे से परिशुद्ध ऐल्कोहॉल बनाने की औद्योगिक विधि का वर्णन कीजिए। एथेनॉल से निम्न किस प्रकार बनायेंगे—

(i) आयोडोफॉर्म (ii) एथेनॉल (iii) ऐसेट-ऐनिलाइड

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

22. (अ) पाइरोलिमिनस एसिड से  $CH_3OH$  बनाने की औद्योगिक विधि का वर्णन कीजिये।

(ब) मेथिल ऐल्कोहॉल निम्न से किस प्रकार क्रिया करेगा —

(i)  $\text{PCl}_5$  (ii)  $\text{Na}$  (iii)  $\text{MgCl}_2$  (iv) सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$

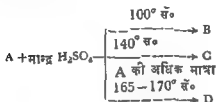
(स) कारण सहित स्पष्ट कीजिये —

(i) एथिल ऐल्कोहॉल जल में विलेय है जबकि समान अणु सूत्र वाला डाइमेथिल ईथर नहीं है।

(ii) एथेनाल फिनोल से कम अम्लीय है।

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

23 (अ) A का आणविक सूत्र  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  है। यह सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ भिन्न भिन्न ताप पर क्रिया करके भिन्न-भिन्न उत्पादक B, C तथा D देता है जो निम्न प्रकार दर्शाए गए हैं —



(i) यौगिक A, B तथा D के नाम लिखिए।

(ii) C द्वारा दिए सब सम्भावित समावयवियों के नाम तथा संरचना दीजिए।

(संकेत—D एक अमृतृप्त हाइड्रोकार्बन है।)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(ब) एक कार्बनिक यौगिक सोडियम धातु से क्रिया करके हाइड्रोजन देता है, यह आयोडोफॉर्म परीक्षण भी देता है तथा अम्लीय डाइक्रोमेट से ऑक्सीकृत होकर  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  अणु सूत्र का, ऐलिडहाइड बनाता है। यौगिक का नाम लिखिए तथा इन अभिक्रियाओं की समीकरण दीजिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

(स) एथेनाल फिनोल से कम अम्लीय है। क्यों ?

(राज० पी०एम०टी०, 1976, 1977)

24. (अ) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए :

(i) एथेनाल की उपस्थिति में ऐसीटिक अम्ल से क्रिया कर बनाता है, तथा इस अभिक्रिया में एथेनाल एक इलेक्ट्रोफाइल/न्यूक्लियोफाइल का कार्य करता है।

(ii) विलियमसन संश्लेषण को बनाने में प्रयुक्त किया जाता है तथा इसमें की क्रिया से की जाती है।

- (iii) एथेनाल की क्रिया ठंडे सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल से कराने पर बनता है तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के आधिक्य के साथ  $170^{\circ}$  पर बनता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1977)

- [उत्तर (i) खनिज अम्ल, एथिल ऐसीटेट, ग्लिसिनोफाइनल  
(ii) ईथरस, ऐल्किल हैलाइड, सोडियम ऐल्काक्साइड  
(iii) एथिल हाइड्रोजन सल्फेट, एथोन]

- (ब) यदि 100% लब्धि मानी जावे तो मानक दाब और ताप पर 10 लिटर एथिलीन प्राप्त करने के लिए कितने ग्राम एथेनाल का निर्जलीकरण करना होगा ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1977)

(उत्तर—2.05 ग्राम)

- 25 (अ) आप 'स्विर क्वाथी' से क्या समझते हैं ?

रेक्टिफाइड स्प्रिट 95% ऐल्कोहॉल तथा 5% जल होता है। 150 ग्राम रेक्टिफाइड स्प्रिट को 74 ग्राम बेन्जीन से आसवन करने से कितने ग्राम परिशुद्ध ऐल्कोहॉल प्राप्त होगा ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978) (उत्तर—124 ग्राम)

- (ब) क्या होता है जब कि :—

(i) एथेनाल की आयोडी ऐडन से सोडियम की उपस्थिति में क्रिया होती है,

(ii) मेथेनाल की निर्जलीय आक्सेलिक अम्ल से क्रिया होती है,

(iii) एथेनाल की मेथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड से क्रिया होती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

- 26 (अ) एथिल ऐल्कोहॉल तथा फिनोल के मध्य प्राप कंसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

- (ब) मेथिल ऐल्कोहॉल से एथिल ऐल्कोहॉल किस प्रकार प्राप्न करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

- (स) किण्वन पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

- (द) आप कंसे परिवर्तित करेंगे —

(i) 1-मेथेनाल से 2-प्रोपेनाल

(ii) एथेनाल से 1-ब्यूटेनाल

27. मेथेनाल बनाने की व्यापारिक विधि क्या है ? (i) इसे एथेनाल एवं

(ii) ऐमेटऐलिडहाइड से कंसे विभेद करेंगे ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

## ईथर्स (Ethers)

एल्कोहॉल के दो अणुओं में से एक अणु जल का विलोपन होने से ईथरस प्राप्त होते हैं।



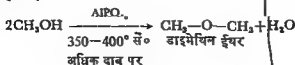
क्योंकि ऐनहाइडाइडस निर्माण प्रकरण की भाँति ही ईथरस भी ऐल्कोहॉलस में से जल निष्कासन होने पर प्राप्त होते हैं, इसीलिए इन्हें ऐल्कोहॉलस के ऐनहाइडाइडस कहते हैं। इनका सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n+2}O$  है। ये  $R-O-R'$  सामान्य सूत्र से भी निरूपित किए जाते हैं। जब R और R' समान हो तो इन्हें साधारण ईथर कहते हैं जैसे डाइएथिल ईथर,  $C_2H_5-O-C_2H_5$ । लेकिन यदि R व R' भिन्न हो तो मिश्र ईथरस प्राप्त होते हैं, जैसे एथिल मेथिल ईथर,  $C_2H_5-O-CH_3$ ।

ईथरस ऐल्कोहॉलस के समावयवी होते हैं। उदाहरणार्थ डाइमेथिल ईथर  $CH_3-O-CH_3$ , एथिल ऐल्कोहॉल,  $CH_3-CH_2OH$  के समावयवी है, तथा इसी प्रकार डाइएथिल ईथर,  $C_2H_5-O-C_2H_5$  और n-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$  समावयवी हैं।

### डाइमेथिल ईथर (Dimethyl Ether)



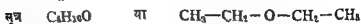
व्यापारिक पैमाने पर यह मेथेनाल की वाष्प को, 25 वायुमंडल दाब और  $350-400^\circ$  से० पर, उत्प्रेरक के रूप में ऐलुमिनियम फ्लास्केट पर प्रवाहित करने पर प्राप्त होता है।





गुण—डाइमैथिल ईथर एक गैस है, इसका क्वथनांक  $-23.6^{\circ}$  से० है। यह प्रशीतक के रूप में उपयोग में आती है। रासायनिक व्यवहार में यह डाइएथिल ईथर के समान है।

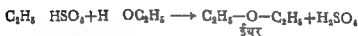
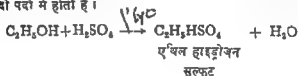
डाइएथिल ईथर, सल्फ्यूरिक ईथर (Diethyl Ether Sulphuric Ether)



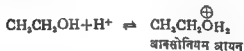
डाइएथिल ईथर को ही सामान्य रूप से ईथर या सल्फ्यूरिक ईथर कहते हैं।

बनाने की विधियाँ—यह निम्नांकित विधियों में बनाया जाता है —

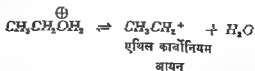
(1) गर्म व सान्द्र  $H_2SO_4$  अथवा ग्लेशल  $H_3PO_4$  द्वारा एथेनॉल के निजलीकरण से—जब एथिल ऐल्कोहाल की पर्याप्त अधिक मात्रा और सान्द्र  $H_2SO_4$  अथवा ग्लेशल फास्फोरिक अम्ल को  $140^{\circ}$  से० पर गर्म किया जाता है तो ईथर प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया दो अणु ऐल्कोहाल में से एक अणु का विलोपन होने के साथ दो पदों में होती है।



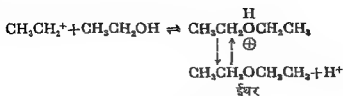
क्रियाविधि—इस क्रिया में अम्ल से प्राप्त प्रोटान ( $H^+$ ) पहले इलेक्ट्रॉन प्रचुर O से क्रिया करता है और आक्सोनियम (Oxonium) आयन बनाता है।



यह आक्सोनियम आयन गर्म करने पर अपघटित होकर कार्बोनियम आयन ( $CH_3CH_2^+$ ) देता है।



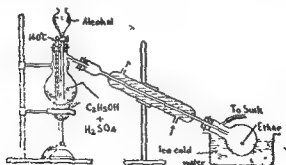
कार्बोनियम आयन या तो इलेक्ट्रॉन प्रचुर एथेनाल से क्रिया कर ईथर बनाता है और प्रोटान मुक्त करता है या यह प्रोटान का निर्मुक्त कर एथिलीन बनाता है।



यही एथिलीन एक उपजात के रूप में प्राप्त होती है।

यदि  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के स्थान पर  $\text{H}_3\text{PO}_4$  का उपयोग करते हैं, तो कोई अग्र्य पार्श्व क्रियाएँ (side reactions) नहीं होती हैं। अतः ईथर बनने का प्रक्रम अच्छे रूप से चलता है और प्राप्ति भी अच्छी होती है।

**प्रयोगशाला विधि**—परिशुद्ध एथिल ऐल्कोहॉल को एक आसवन फ्लास्क में लेते हैं। यह टॉटीदार कीप, ताप देखने के लिए तापमापी और मधनित्र से सम्बन्धित निकास नली से युक्त होता है। मधनित्र का एक दूसरा सिरा ग्राही पात्र में सम्बन्धित होता है। ग्राही पात्र की पाद्व नली से एक रबड़ की नली सलगीत होती है। इसका कार्य अव्यवित ईथर वाष्प को निक में ले जाना होता है। एवं यह व्यवस्था ईथर वाष्प को आग पकड़ने से भी रोकती है। तापमापी का बल्ब व टोटीदार कीप का निम्न भाग ऐल्कोहॉल में डूबा रहता है (देखो चित्र 14.1)। सामान्य  $\text{H}_2\text{SO}_4$  शर्न शर्न डाला



चित्र 14.1. ईथर बनाने की विधि

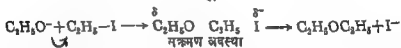
जाता है। अभिक्रिया में ऊष्मा का खर्च (exothermic) होता है, अतः फ्लास्क को हिम-शीतित जल में डुबाकर शीतल किया जाता है। सम्बन्धनों को वायुरोधी रखने के लिए विशेष सावधानी बरती जाती है, क्योंकि ईथर वाष्प अत्यन्त प्रज्वलनशील (highly inflammable) होती है। तदनन्तर फ्लास्क को वातु उष्मक पर रगम करके ताप  $140-145^\circ$  में के बीच रखा जाता है। ज्यों-ज्यों ईथर आसवित होता जाता

है, ऐल्कोहॉल की ताजा मात्रा फ्लास्क में डालते जाते हैं। जल,  $\text{SO}_2$  व एथेनाल की अशुद्धियों से युक्त आसुत को कुछ काल के लिए, अनबुझे चूने पर रखते हैं और इसका,  $34.5^\circ$  से० पर क्वथन करने वाले बुद्ध ईयर की प्राप्ति के लिए, पुन आसवन करते हैं। अभिक्रियाएँ पूर्वोक्त विधि से ही होती हैं।

(2) विलियमसन के संश्लेषण द्वारा (By Williamson's Synthesis)—जब  $\text{Na}$  या  $\text{K}$  एथाक्साइड (अर्थात्  $\text{Na}$  या  $\text{K}$  ऐल्कोहालेट) और एथिल आयोडाइड या ब्रोमाइड साथ साथ गर्म किये जाते हैं तो ईयर प्राप्त होता है।



अभिक्रिया की क्रियाविधि इस प्रकार है,—

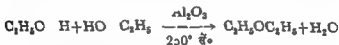


यह  $\text{S}_\text{N}^2$  क्रियाविधि का एक सामान्य उदाहरण है।

(3) एथिल आयोडाइड या ब्रोमाइड को रजत ऑक्साइड के साथ गर्म करने से—



(4) एथेनाल के उत्प्रेरक निर्जलीकरण से—जब एथेनाल ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) की वाष्प अधिक दाब और  $250^\circ$  से० पर उत्प्रेरक जैसे  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ऐलुमिना),  $\text{ThO}_2$  (थोरिया) आदि उत्प्रेरकों पर प्रवाहित की जाती है तो ईयर बनता है।

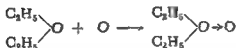


गुण भौतिक—ईयर रंगहीन, अत्यन्त वाष्पशील और ज्वलनशील द्रव है। इसकी गंध कैरेन्टेरेस्टिक होती है तथा स्वाद में जलन सी महसूस होती है। इसका क्वथनांक  $34.5^\circ$  से० है। जल में अल्प-विलेय है। इसके अत्यन्त प्रज्वलनशील स्वभाव के कारण इसे विशेष सावधानी से उपयोग में लाना चाहिए। इसकी अत्यन्त वाष्पशीलता के कारण यह तीव्र शीतलन (intense cooling) उत्पन्न करता है। इसका यह गुण, प्रशीतन-कार्यों के उपयोग में आता है। यह उत्तम कार्बनिक विलायक है एवं स्थानीय निश्चेतक के रूप में प्रयुक्त होता है।

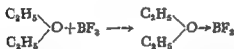
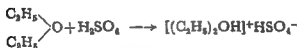
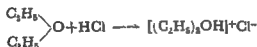
रासायनिक—ईयर से दो एथिल मूलक एक ऑक्सीजन परमाणु से मृच्छन्तित होते हैं। इसे ईथरीय ऑक्सीजन ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) कहते हैं। यह अक्रिय गुण वाली (स्थायी) होती है। ईयर के रासायनिक व्यवहार तीन सबगों (categories) में आते हैं।

## (1) योगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reactions) —

(i) ओजोन अथवा वायु की उपस्थिति में परॉक्साइड का निर्माण— ओजोन अथवा वायु के सम्पर्क में कुछ काल के लिए रखे जाने पर ईथर परॉक्साइड बनाता है। सूर्य के प्रकाश में परॉक्साइड बनाने की गति बढ़ जाती है। इसका परॉक्साइड अत्यन्त विस्फोटक होता है। यही कारण है कि पुराना ईथर, जो कुछ समय के लिए वायु के सम्पर्क में रखा जा चुका हो, आसवन करने पर विस्फोट करता है।



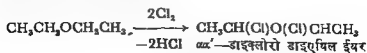
(ii) सान्द्र व शीत खनिज अम्लों तथा इलेक्ट्रॉन क्षुद्र अणुओं से क्रिया—ईथर सान्द्र व शीत खनिज अम्लों से क्रिया कर स्थिर ऑक्सीनियम लवण (Oxonium salts) बनाता है। इलेक्ट्रॉन-क्षुद्र अणु ईथर से क्रिया कर योगात्मक उत्पाद बनाते हैं। जैसे  $\text{BF}_3$  डाइएथिल ईथर से अभिक्रिया कर बोरॉन ट्राइफ्लोराइड ईथरेट बनाता है।



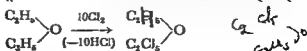
बोरॉन ट्राइफ्लोराइड ईथरेट

## (2) प्रतिस्थापनिक (Substitution) अभिक्रियाएँ—

(i) हैलोजेनीकरण—अन्धेरे में ईथर, क्लोरिन से अभिकृत होने पर  $\alpha, \alpha$  डाइक्लोरो डाइएथिल ईथर बनाता है :



लेकिन सूर्य के प्रकाश में परक्लोरो डाइएथिल ईथर प्राप्त होता है।



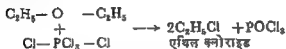
परक्लोरो डाइएथिल ईथर

$\text{C}_2\text{Cl}_5$

ब्रोमीन का प्रभाव मन्द होता है। यह भी इसी प्रकार ईथर के ब्रोमो-व्युत्पन्न बनाती है।

(3) ईथरीय शृङ्खला (C—O—C) विच्छेद वाली अभिक्रियाएँ—

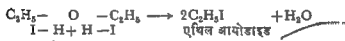
(i) गर्म  $\text{PCl}_5$  की क्रिया से एथिल क्लोराइड का निर्माण—जब ईथर  $\text{PCl}_5$  के साथ गर्म किया जाता है तो (C—O—C) बन्ध के विच्छेदन से एथिल क्लोराइड बनता है।



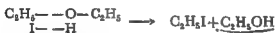
ठंडे  $\text{PCl}_5$  से ईथर की अभिक्रिया नहीं होती है।

(ii) गर्म  $\text{HI}$  की अभिक्रिया से एथिल आयोडाइड का निर्माण—जब ईथर  $\text{HI}$  के आघ्रिक्य में गर्म किया जाता है, तो एथिल आयोडाइड व जल प्राप्त होता है।

.....



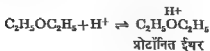
लेकिन शीत  $\text{HI}$  ईथर से अभिक्रिया कर एथिल आयोडाइड और एथेनॉल बनाता है।



हाइड्रोक्लोरिक और हाइड्रोब्रोमिक अम्ल भी ईथर को विदलित करते हैं, और उनकी प्रतिक्रिया क्षमता (reactivity) का क्रम इस प्रकार है—



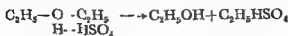
क्रियाविधि—इस अभिक्रिया में सर्वप्रथम ईथर प्रोटॉन से क्रिया कर प्रोटॉनित ईथर (Protonated ether) बनाता है।



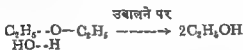
इसके बाद हैलोजन आयन का आक्रमण  $\text{S}_\text{N}2$  क्रियाविधि द्वारा होता है।



(iii) गर्म व सान्द्र  $H_2SO_4$  की अभिक्रिया से एथेनॉल का निर्माण—सान्द्र  $H_2SO_4$  के साथ गर्म किये जाने पर ईथर में  $C-O-C$  बन्ध विच्छेदित हो जाता है एवं एथेनॉल व एथिल हाइड्रोजन सल्फेट प्राप्त होते हैं।

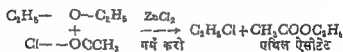


(iv) गर्म जल की अभिक्रिया से एथेनॉल का निर्माण—जब ईथर जल के साथ उबाला जाता है तो इसका  $C-O-C$  बन्ध विच्छेदित हो जाता है व एथेनॉल प्राप्त होता है।



ईथर का जल-अपघटन अम्लों की उपस्थिति से उत्प्रेरित होता है।

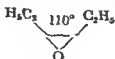
(v) ऐसीटिल क्लोराइड की क्रिया से एथिल क्लोराइड व एथिल ऐसीटेट का निर्माण— $ZnCl_2$  की उपस्थिति में यदि ईथर  $CH_3COCl$  के साथ गर्म किया जाय, तो एथिल क्लोराइड व एथिल ऐसीटेट प्राप्त होता है।



उपयोग—ईथर का उपयोग निम्न है—

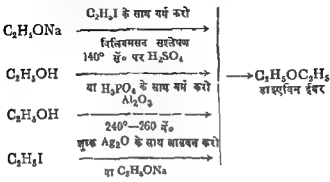
- (i) वसा, तेल, रेजिन तथा ऐस्केलाइड आदि के लिए विलायक के रूप में,
- (ii) निश्चतक के रूप में,
- (iii) एथेनॉल के साथ मिलाकर ईंधन के रूप में,
- (iv) प्रशीतक के रूप में। ठोस  $CO_2$  और ईथर के मिश्रण का ताप  $-80^\circ$  से० हो जाता है।

ईथर की संरचना—ईथर का द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment) 1.18 डेबाइ होता है। इससे स्पष्ट है कि इसका अणु रेखीय (linear) नहीं होता। ऐसा ज्ञात हो चुका है कि  $C-O-C$  बन्धन कोण  $180^\circ$  न होकर  $110^\circ$  होता है।

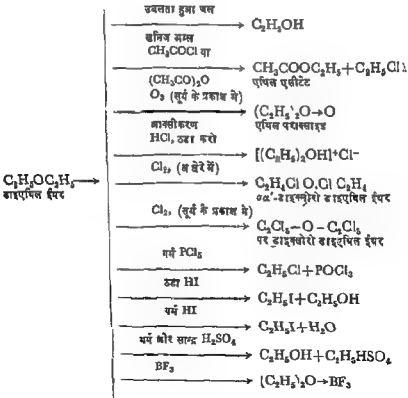


पुनरावर्तन

ईथर बनाने की विधिया



ईथर के गुण



## प्रश्न

1. संक्षेप में ईथर बनाने की विधि का वर्णन करो। उपकरण का स्वच्छ चित्र दो। इसका शोधन कैसे होता है ?

2. विभिन्न परिस्थितियों में सल्फ्यूरिक अम्ल की एथिल ऐल्कोहॉल पर अभिक्रिया से प्राप्त विभिन्न उत्पादों का वर्णन करो। परिस्थितियों का वर्णन करते हुए समीकरण दो। इनमें से किसी भी एक उत्पाद की प्रयोगशाला में बनाने की विधि का वर्णन करो।

3 क्या होता है जबकि—

(i) ईथर से HI क्रिया करता है ?

(ii) ईथर से  $\text{PCl}_5$  क्रिया करता है ?

(iii) सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ईथर से क्रिया करता है ?

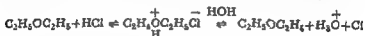
4 प्राप्त यौगिकों का नाम दो और उन प्रतिबन्धों का उल्लेख करो जिनमें कि वे ईथर से निम्न यौगिकों की अभिक्रिया से प्राप्त होते हैं—

(अ)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ब)  $\text{HBr}$  (स)  $\text{Br}_2$  (द)  $\text{PCl}_5$  (इ)  $\text{Na}$

(फ)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (ज)  $\text{O}_2$ ।

5 ईथर बनाने की विलियमसन की संश्लेषण विधि लिखो। निम्न तथ्यों को आप कैसे समझाओगे कि डाइएथिल ईथर जल में अविलेय है परन्तु 36% जलीय हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन में घुलनशील है।

संकेत—ईथर्स प्रबल अम्लों के साथ ऑक्सीनियम यौगिक बनाते हैं जो ध्रुवीय होने के कारण ध्रुवीय पदार्थों (अम्लों) में अविलेय होते हैं। जल और ईथर को बेस सामर्थ्यता लगभग बराबर होती है, अतः वह जल में विलेय नहीं होता।



6. निम्न अभिक्रियाओं की क्रियाविधि समझाओ

(i) ईथर और  $\text{HCl}$  की क्रिया।

(ii) ईथर और HI की क्रिया।

यह भी समझाओ कि इन दोनों हैलोजेन अम्लों में किस की प्रतिक्रिया-क्षमता अधिक है।

7. समीकरण देते हुए समझाओ कि निम्नलिखित ईथर्स का  $\text{S}_\text{N}^1$  या  $\text{S}_\text{N}^2$  विधि से किस प्रकार विखंडन होता है ?

(i) डाइमेथिल ईथर,  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$

(ii) डाइ बाइसोप्रॉपिल ईथर,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

[उत्तर— (i)  $\text{S}_\text{N}^2$  (ii)  $\text{S}_\text{N}^1$  और  $\text{S}_\text{N}^2$ ]



8 निम्न में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए—

(अ) विलियमसन का सश्लेषण विधि द्वारा ऐल्कोक्साइड और ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया द्वारा बनते हैं।

(ब) आयन ऐल्कोहॉल्स से अभिक्रिया करके ईथर बनाता है।

(स) ईथर्स ऐल्कोहॉल्स की भांति प्रबल बन्ध नहीं बनते हैं अतः ये अधिक वाष्पशील होते हैं।

(द) ऐसीटैल्स प्रबल विनयन में स्थायी होते हैं।

(य) ऐसीटैल्स को ऐलिडहाइड्स और कीटोन्स के मरक्षक ग्रुप की भांति प्रबल विलयन में प्रयोग में ला सकते हैं।

(र) ईथर को HI की अधिक मात्रा के साथ गम करने पर जल और बनते हैं।

(ल) जब ईथर को सान्द्र  $H_2SO_4$  के साथ गम करते हैं तो ईथर का  $C-O-C$  बन्ध हो जाता है।

(व) ईथर को  $PCl_5$  के साथ गम करने पर बनता है।

[उत्तर—(अ) ईथर्स (ब) कार्बोनिम (स) हाइड्रोजन (द) क्षारीय (य) क्षारीय (र) एथिल आयोडाइड (ल) विखंडित (व) एथिल क्लोराइड]

9 (अ) जब ईथर निम्न से अभिक्रिया करता है तो क्या होता है—

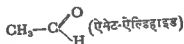
(i) HI (ii)  $Cl_2$  (iii) वायु (iv) HCl कम ताप पर (v)  $BF_3$

(ब) यदि वातावरण में ईथर वाष्प फैल जावे तो स्थिति कैसे संभालोगे ?

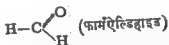
## ऐल्केनैल्स और ऐल्केनोन्स (ऐल्डिहाइड्स और कीटोन्स)

(Alkanals and Alkanones)

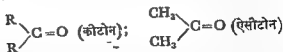
**कार्बोनिल मूलक**—ऐल्डिहाइड और कीटोन दोनों में ही एक विशिष्ट क्रियात्मक समूह, जिसे कार्बोनिल मूलक  $>C=O$  कहते हैं, उपस्थित रहता है। यदि कार्बोनिल मूलक की दो मुक्त संयोजकताएँ एक ऐल्किल मूलक एवं दूसरी हाइड्रोजन द्वारा संयुक्त हो, तो इस प्रकार से प्राप्त यौगिक को ऐल्डिहाइड कहते हैं। अतः इस का क्रियात्मक समूह  $-CH=O$  हुआ। जैसे—



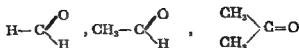
फार्मैल्डिहाइड को उपर्युक्त नियम का अपवाद कहा जा सकता है क्योंकि इसमें कार्बोनिल मूलक की संयोजकताएँ हाइड्रोजन द्वारा ही बंधी रहती हैं।



इनके विपरीत यदि कार्बोनिल मूलक की दोनों मुक्त संयोजकताएँ दो ऐल्किल मूलक द्वारा संयुक्त हो, तो इस प्रकार से प्राप्त यौगिक को कीटोन कहते हैं। जैसे—



अतः कोई भी ऐल्डिहाइड यौगिक अपने विशिष्ट क्रियात्मक समूह  $-CHO$  (ऐल्डिहाइड मूलक) तथा कीटोन,  $>C=O$  (कीटोनिक मूलक) द्वारा पहचाना जा सकता है। वैसे यदि देखा जाय तो दोनों वर्गों में कार्बोनिल मूलक ( $>C=O$ ) उपस्थित होता है।

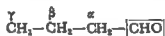


फॉर्मऐलिडहाइड

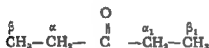
ऐसेटऐलिडहाइड

ऐसीटोन

यह बात ध्यान देने योग्य है कि ऐलिडहाइड मूलक,  $-\text{CHO}$  के सबसे पास वाले कार्बन परमाणु को ऐल्फा ( $\alpha$ ) चिन्ह द्वारा अंकित करते हैं। दूसरे तथा तीसरे कार्बन परमाणुओं को क्रमशः बीटा ( $\beta$ ) तथा गामा ( $\gamma$ ) चिन्हों द्वारा नामांकित किया जाता है। यथा

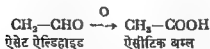
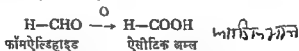


जबकि कीटोनिक मूलक,  $>\text{C}=\text{O}$  के दोनों ओर के सबसे पास वाले कार्बन परमाणुओं को  $\alpha$  तथा  $\alpha_2$  द्वारा नामांकित करते हैं दोनों ओर के दूसरे कार्बन परमाणुओं को  $\beta$  तथा  $\beta_2$  द्वारा नामांकित किया जाता है। यथा

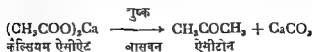


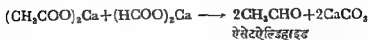
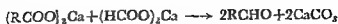
ऐलिडहाइड्स तथा कीटोन्स का नामकरण—नामकरण की दो विधियाँ प्रचलित हैं—

(1) सामान्य प्रणाली—ऐलिडहाइडों के नाम उन अम्लों पर आधारित हैं, जो इनके आक्सीकरण से बनते हैं। अम्लों में अन्त में लगे इक को—ऐलिडहाइड द्वारा प्रतिस्थापित कर देते हैं। इस तरह—

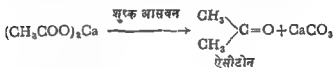
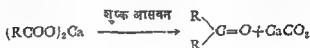


कीटोन्स के नाम प्रायः उन अम्लों पर आधारित हैं जिनके Ba, Ca, Zn तथा Th लवणों को गम करके इन्हें बनाया जाता है। इसमें अम्लों के नाम में लगे इक को हटाकर—ओन जोड़ देते हैं। यथा





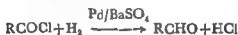
(स) जब केवल वनीय अम्लों के Ca या Ba लवण (इनके फार्मेटो को छोड़ कर) शुष्क अवस्था में गर्म किये जाते हैं तो कीटोनो की प्राप्ति होती है।



(4) ऐसिल हैलाइड्स द्वारा—

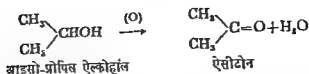
(अ) रोजेन्मुंड की विधि (Rosenmund's Process) —

इसमें अम्ल क्लोराइड्स को ज्वलती हुई हाइड्रोजन में विलेय कर बेरियम सल्फेट युक्त पैलेडियम की उपस्थिति में हाइड्रोजन से अपचयन कराया जाता है जिसके फलस्वरूप ऐलिडहाइड्स बनते हैं।

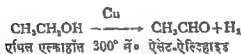
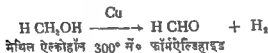
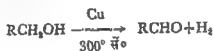


चूँकि अम्ल क्लोराइड की अपेक्षा ऐलिडहाइड का अपचयन सरलता से होता है, अतः ऐसा विश्वास किया जा सकता है कि अन्तिम उत्पाद ऐल्कोहॉल होना चाहिए, परन्तु ऐसा नहीं होता। इसका कारण यह है कि बेरियम सल्फेट यहाँ उत्प्रेरक विष का कार्य करता है जो पैलेडियम को ऐलिडहाइड के ऐल्कोहॉल में अपचयन को उत्प्रेरित करने से रोकता है। रोजेन्मुण्ड अभिक्रिया में प्रायः क्विनोलिन और मधक की थोड़ी मात्रा भी मिलाई जाती है। ये भी ऐलिडहाइड अपचयन में प्रभावशाली विष का कार्य करते हैं।

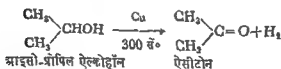
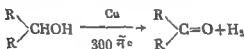
नोट—इस विधि से केवल ऐलिडहाइड्स ही बनाए जा सकते हैं। फार्मऐलिडहाइड एक अपवाद है क्योंकि फार्मिल क्लोराइड  $\left( H-C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown Cl \end{array} \right)$  एक अस्याई योगिक है जो शीघ्र ही CO तथा HCl में अपघटित हो जाता है।



(2) ऐल्कोहॉलों के विहाइड्रोजनीकरण (dehydrogenation) द्वारा—  
 प्राथमिक ऐल्कोहॉल की वाष्प को  $200-300^\circ\text{सें.}$  पर गर्म तावे अथवा कॉपर क्रोमाइट से नरे हुए तप्त काच की नली से प्रवाहित करने पर ऐलिडहाइड प्राप्त होता है। इस विधि में हाइड्रोजन का एक अणु निकल जाता है, अतः इसे विहाइड्रो-जनीकरण कहते हैं।

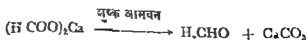


इसी प्रकार जब तप्त तावे ( $300^\circ\text{सें.}$ ) के ऊपर से द्वितीयक ऐल्कोहॉल की वाष्प प्रवाहित की जाती है तो कीटोन प्राप्त होता है।



(3) वनीय अम्लों के Ba या Ca लवणों के शुष्क आसवन (dry distillation) द्वारा—

(अ) Ca या Ba फॉर्मेट के शुष्क आसवन पर फॉर्मऐलिडहाइड प्राप्त होता है।



जब किसी वनीय अम्ल के Ba या Ca लवण को कैल्सियम फॉर्मेट के साथ गर्म करत हैं तो ऐलिडहाइड प्राप्त होता है।

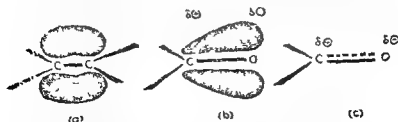
इससे उच्च सदस्य रंगहीन ठोस है। प्रारम्भिक ऐलिडहाइडो, जो कि वाष्पशील द्रव है, की गंध अर्चिकर होती है। प्रथम तीन सदस्य जल में पूर्ण विलेय है। आगे बढ़ने से विलेयता कम होती जाती है। सभी ऐलिडहाइड्स ऐल्कोहॉल तथा ईथर में विलेय हैं। सभी जल से हल्के हैं तथा उनके आपेक्षिक-घनत्व लगभग 0.8 के आस-पास होते हैं।

**कीटोनों के गुण**—प्रारम्भिक  $C_{11}H_{22}O$  तक के सदस्य विशिष्ट रचिकर गंध वाले द्रव हैं। उच्च सदस्य रंगहीन ठोस हैं। प्रथम तीन सदस्य जल में विलेय है परन्तु अणुभार के बढ़ने के साथ-साथ उच्च सदस्यों की जल में विलेयता घटती जाती है। इनके आपेक्षिक-घनत्व 0.8 के आस-पास होते हैं।

**रासायनिक**—ऐलिडहाइड तथा कीटोन दोनों में ही विशिष्ट क्रियात्मक समूह,  $>C=O$  (कार्बोनिल समूह) उपस्थित रहता है, अतः दोनों की कुछ रासायनिक अभिक्रियाएँ समान हैं।

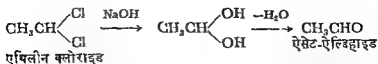
बन्ध का ध्रुवीय गुण एक महत्वपूर्ण कार्य करता है। रासायनिक गुणों के वर्णन करने से पूर्व हम यहाँ कार्बन-ऑक्सीजन द्विबन्ध की ध्रुवता के बारे में बताएँगे एवं कुछ प्रमुख अभिक्रियाओं की क्रियाविधि भी यहाँ पर नमशाएँगे।

**कार्बन-ऑक्सीजन द्विबन्ध की ध्रुवता (Polarity)**—कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु में  $sp^2$  मकरण होता है और वह ऑक्सीजन परमाणु से एक सिग्मा और एक पाई बन्ध द्वारा युक्त रहता है।  $C=C$  द्विबन्ध में भी एक सिग्मा और एक पाई बन्ध होता है परन्तु  $C=O$  द्विबन्ध का पाई बन्ध  $C=C$  द्विबन्ध के पाई बन्ध से भिन्न होता है। इनके पाई बन्ध में यह अन्तर कार्बन और ऑक्सीजन की विद्युत्-ऋणात्मकताओं में अन्तर होने के कारण होता है। कार्बन की अपेक्षा ऑक्सीजन अधिक विद्युत्-ऋणी है; अतः कार्बोनिल समूह के इलेक्ट्रॉनों का  $C$  व  $O$  में बराबर साझा नहीं होता जबकि  $C=C$  में होता है। इस प्रकार  $C=C$  में

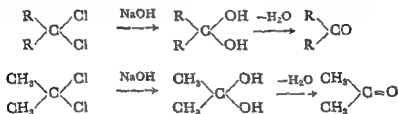


- चित्र 15.1. (a) ऐल्कीन में अध्रुवीय सममित  $\pi$  ऑर्बिटल  
 (b) कार्बोनिल समूह में असममित  $\pi$  ऑर्बिटल का स्पष्ट ध्रुवीकरण  
 (c) कार्बोनिल समूह की ध्रुवता को प्रदर्शित करने वाला रेखीय मूत्र





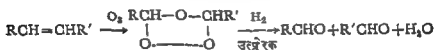
(ब) हाइड्रोकार्बनों के डाइहैलाइडो या उन यौगिकों, जिनमें हैलोजेन परमाणु बीज वाले कार्बन परमाणु से संयुक्त होते हैं, का जल-अपघटन करने से कीटोन की प्राप्ति होती है।



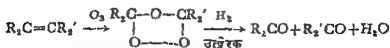
नोट—इस विधि का उपयोग ऐलिडहाइड बनाने में नहीं किया जाता, क्योंकि ऐलिडहाइड NaOH से अभिक्रिया करते हैं।

### (7) ऐल्कीन्स के ओजोनी-अपघटन (Ozonolysis) द्वारा—

(अ)  $\text{RCH}=\text{CHR}$  प्रकार के ऐल्कीन्स के ओजोनॉइड जिंक चूर्ण की उपस्थिति में जल द्वारा अपघटित होकर ऐलिडहाइड देते हैं।

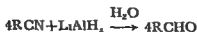


(ब)  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2'$  की तरह के ऐल्कीन्स के ओजोनॉइड जल-अपघटन पर कीटोन्स देते हैं।



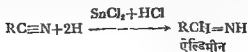
### (8) ऐल्किल साइआनाइडों के अपचयन द्वारा—

(अ) लीथियम ऐलुमिनियम-हाइड्राइड ( $\text{LiAlH}_4$ ) की सहायता से— $\text{LiAlH}_4$  द्वारा ऐल्किल साइआनाइड का कम ताप पर अपचयन करने से ऐलिडहाइड बनते हैं।



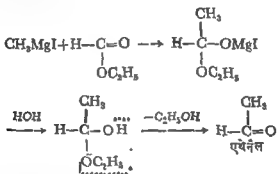


(ब) स्टीफेन अभिक्रिया (Stephen's reaction)—ऐल्किल साइआनाइडों का  $\text{SnCl}_2$  तथा सान्द्र  $\text{HCl}$  से अपचयन कराने पर ऐलिडमीन बनते हैं जिनके जल-अपघटन से ऐलिडहाइड बनते हैं। इस अभिक्रिया को स्टीफेन अभिक्रिया कहते हैं।



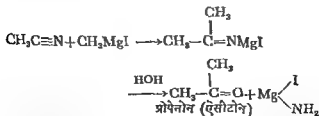
नोट—इस विधि से कीटोन नहीं बनाए जा सकते।

(9) ग्रीनियार अभिकर्मकों से—(अ) ऐलिडहाइड्स के लिए—ग्रीनियार अभिकर्मक और एथिल फॉर्मेट की अभिक्रिया से बने माध्यमिक उत्पाद के जल-अपघटन से ऐलिडहाइड्स बनते हैं।



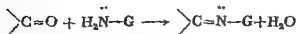
नोट—मेथेनैल इस क्रिया से नहीं बनाया जा सकता।

(ब) कीटोन्स के लिए—ऐल्किल साइआनाइड और ग्रीनियार अभिकर्मक की क्रिया से कीटोन्स बनते हैं। उदाहरणार्थ—



ऐलिडहाइडों तथा कीटोनों के गुण : भौतिक—ऐलिडहाइडों के गुण—फार्म-ऐलिडहाइड गैस है। उसके बाने  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$  तक के सदस्य द्रव हैं।  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$  तथा

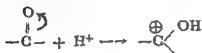
को न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक-विलोपन अभिक्रिया कहते हैं। अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :



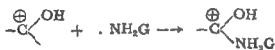
(जहाँ  $G = -OH, -NH_2, -NHC_6H_5$ , आदि)

इस प्रकार की अभिक्रियाएँ प्रायः अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में होती हैं। क्रियाविधि निम्न पदों में दर्शित है :

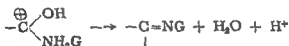
(अ) कार्बोनिल यौगिक का पहले प्रोटोनीकरण होता है।



(ब) उपरोक्त घनात्मक आयन पर अब न्यूक्लिओफिल का आक्रमण होकर न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक उत्पाद बनता है।

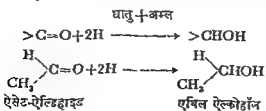


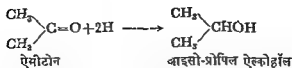
(स) पद (ब) में प्राप्त यौगिक से अब जल के अणु व  $H^+$  आयन का विलोपन हो जाता है।



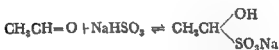
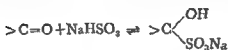
ऊपर प्रमुख सभी अभिक्रियाओं की क्रियाविधियाँ दी जा चुकी हैं। अब हम यहाँ ऐल्डिहाइड्स और कीटोन्स के कुछ रासायनिक गुणों का बिना क्रियाविधि दिए वर्णन करेंगे।

(1) अपचयन (Reduction)—उत्प्रेरक हाइड्रोजनीकरण या नवजात हाइड्रोजन के साथ अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अपचयन हो जाता है। इस प्रकार ऐल्डिहाइड प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन द्वितीयक ऐल्कोहॉल में अपचित हो जाते हैं।

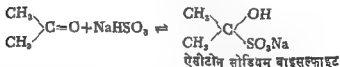




(2)  $\text{NaHSO}_3$  के साथ अभिक्रिया—सोडियम बाइसल्फाइट के साथ योग करके ऐलिडहाइड तथा कीटोन दोनों ही बाइसल्फाइट यौगिक देते हैं।

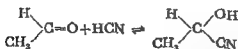


ऐसेट-ऐलिडहाइड  
सोडियम बाइसल्फाइट

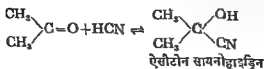


इस प्रकार से प्राप्त बाइसल्फाइट यौगिकों की जब तनु अम्ल या क्षार द्वारा क्रिया कराई जाती है, तो ऐलिडहाइड और कीटोन पुन प्राप्त हो जाते हैं। इस तथ्य का उपयोग ऐलिडहाइड तथा कीटोन के साथ मिथी अम्लद्वियों को दूर करने के लिए किया जाता है। क्रियाविधि पहले ही दी जा चुकी है।

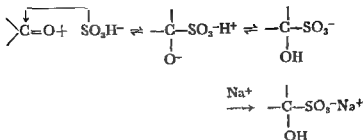
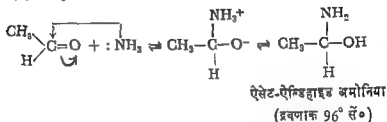
(3) हाइड्रोजन साइबानाइट के साथ अभिक्रिया—इसके साथ अभिक्रिया करके ऐलिडहाइड तथा कीटोन दोनों ही सायनोहाइड्रिन (cyanohydrins) बनाते हैं। हाइड्रोजन साइबानाइट, सोडियम साइबानाइट पर खनिज अम्ल की क्रिया से बनाया जाता है।



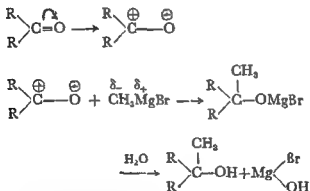
ऐसेट-ऐलिडहाइड सायनोहाइड्रिन





(ब)  $\text{NaHSO}_3$  के साथ(स)  $\text{NH}_3$  के साथ

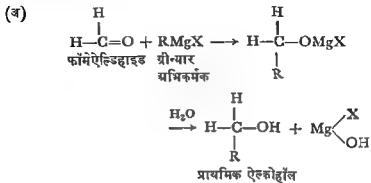
(द) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार है :



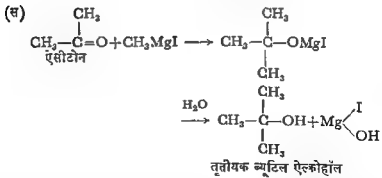
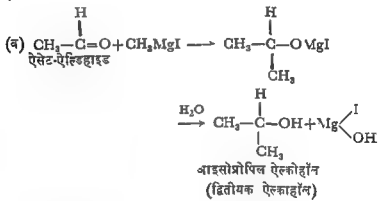
यहाँ  $\text{R}=\text{H}$  या ऐल्किल ग्रुप

(ii) न्यूक्लियोफिलिक योगात्मक-विलोपन अभिक्रिया—ऐल्डहाइड्स और कीटोन्स अमोनिया के व्युत्पन्नो जैसे  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  आदि से अभिक्रिया कर पहले न्यूक्लियोफिलिक योगात्मक यौगिक बनाता है और इसके पश्चात् प्राप्ति यौगिको से जल के अणु का विलोपन हो जाता है। इस प्रकार की अभिक्रियाओ

साथ प्राथमिक ऐल्कोहॉल, अन्य ऐल्डिहाइड के साथ द्वितीयक ऐल्कोहॉल व कीटोन के साथ तृतीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं ।



(R=ऐल्किल समूह ; X=हैलोजन परमाणु)

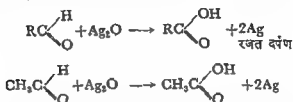


अभिक्रियाएँ जो ऐल्डिहाइडो में ही पाई जाती हैं :

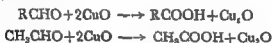
ऐल्डिहाइड्स कुछ ऑक्सीकारक अभिकर्मकों के साथ क्रिया करके आसानी से अम्ल में परिवर्तित हो जाते हैं जबकि कीटोन पर उनका कोई प्रभाव नहीं होता । यह अभिक्रियाएँ कीटोन और ऐल्डिहाइड के अन्तर जानने के लिए तथा उनके

परीक्षण के लिए भी उपयोगी हैं। इस काय में बाने वाले दो मुख्य ऑक्सीकारक अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट (टोलन अभिकर्मक) और फेलिंग विलयन हैं।

(1) टोलन अभिकर्मक के साथ क्रिया—यह टोलन अभिकर्मक को सिल्वर धातु में अपचित कर देता है और परखनली की दीवार पर चांदी जम जाती है। इसे रजत दर्पण (silver mirror) कहते हैं।

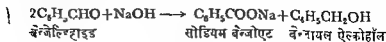
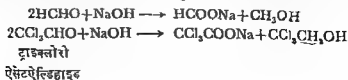


(2) फेलिंग विलयन के साथ क्रिया—फेलिंग विलयन  $\text{CuSO}_4$  के क्षारीय विलयन को सोडियम पोटेशियम टार्टरेट (रोशेल लवण) के विलयन के साथ मिलाने पर प्राप्त होता है। ऐलिडहाइड फेलिंग विलयन में उपस्थित क्यूप्रिक आयन ( $\text{Cu}^{++}$ ) को क्यूप्रस ( $\text{Cu}^+$ ) आयन में अपचित कर देता है जिससे एक लाल रंग का अवक्षेप ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) प्राप्त होता है।



(3) शिफ अभिकर्मक (Schiff's reagent) के साथ क्रिया—जब 'फ्यूशीन' (fuchsin) नामक एक गुलाबी रंग के रजक के विलयन में  $\text{SO}_2$  प्रवाहित की जाती है, तो रंगहीन विलयन प्राप्त होता है जिसे शिफ अभिकर्मक कहते हैं। जब इस अभिकर्मक में ऐलिडहाइड को मिला दिया जाता है, तो रजक का पड़ने वाला रंग (गुलाबी रंग) पुनः आ जाता है।

(4) साम्द्र क्षारीय विलयन के साथ क्रिया—फार्मऐलिडहाइड तथा वे ऐलिडहाइड जिनमें  $\alpha$ -हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता ठंडे साम्द्र क्षार विलयन के साथ क्रिया कर एक अणु ऐल्कोहॉल तथा एक अणु तदनुरूपी अम्ल देते हैं। इस अभिक्रिया को कॅनिज़ारो अभिक्रिया कहते हैं। जिन ऐलिडहाइडों में  $\alpha$ -हाइड्रोजन परमाणु होते हैं वे क्षार विलयन के साथ रेजिन बनाते हैं।

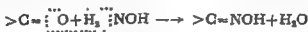


चूँकि  $-\text{CN}$  समूह आसानी से जल-अपघटित होकर  $-\text{COOH}$  मूलक में बदल जाता है, अतः सायनोहाइड्रिन का हाइड्रॉक्सी कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने में उपयोग होता है।

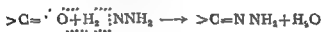


क्रियाविधि पहले ही दी जा चुकी है।

(4) हाइड्रॉक्सिल ऐमीन, हाइड्रोजिन, फेनिल-हाइड्रोजिन, सेमीकार्बाजोइड आदि से अभिक्रिया—ऐलिहहाइड और कीटोन इन पदार्थों से क्रिया कर क्रमशः ऑक्सिम, हाइड्राजोन्स, फेनिल हाइड्राजोन्स, सेमीकार्बाजोन्स आदि यौगिक बनाते हैं।



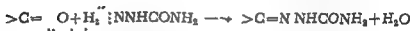
हाइड्रॉक्सिल ऐमीन      ऑक्सिम



हाइड्रोजिन      हाइड्राजोन



फेनिल हाइड्रोजिन      फेनिल हाइड्राजोन

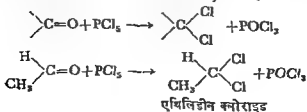


सेमीकार्बाजोइड      सेमीकार्बाजोन

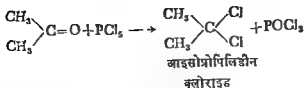
अभिक्रिया की क्रियाविधि (योगारमक-विलोपन क्रियाविधि) पहले ही बताई जा चुकी है।

नोट—ऑक्सिम, हाइड्राजोन, फेनिलहाइड्राजोन तथा सेमीकार्बाजोन को तनु/खनिज अम्लों के साथ उबानने पर कार्बोनिल यौगिक (ऐलिहहाइड या कीटोन) को पुनः प्राप्त किया जा सकता है। अतः ये क्रियाएँ उनके शुद्धिकरण के लिए उपयोग में लायी जाती हैं।

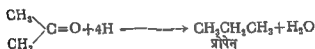
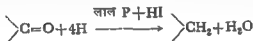
(5)  $\text{PCl}_5$  के साथ अभिक्रिया—कॉल्फोरस पेंटाक्लोराइड के साथ अभिक्रिया करने पर डाइक्लोरो वॅराइन (जेम डाइक्लोराइड) बनते हैं।







(6) गर्म तथा सान्द्र HI और लाल P की क्रिया—जब कार्बोनिल यौगिक सान्द्र HI तथा लाल P के साथ गर्म किये जाते हैं, तो उनके कार्बोनिल मूलक ( $>\text{C}=\text{O}$ ) का  $>\text{CH}_2$  मूलक में अपचयन हो जाता है।

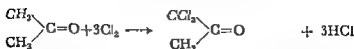


इस प्रकार का अपचयन थमलममित बिक तथा सान्द्र HCl के साथ भी होता है। इस क्रिया को 'क्लेमैन्सन अपचयन' (Clemensen reduction) कहते हैं।

(7) हैलोजेन की अभिक्रिया 'ऐल्किल मूलक में प्रतिस्थापन—हैलाजेनो की क्रिया में कार्बोनिल यौगिकों में उपस्थित सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु अथवा वह हाइड्रोजन परमाणु जो समीप वाले  $\alpha$ -कार्बन परमाणु से मलगित रहता है, का हैलोजेन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है। चूँकि फॉर्मैलिडहाइड में कोई  $\alpha$ -कार्बन परमाणु नहीं होता है, अतः इस प्रकार की प्रतिस्थापन अभिक्रिया उसमें नहीं देखी जाती।



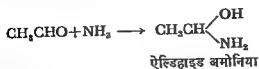
ट्राइक्लोरो ऐसेटैलिडहाइड  
या क्लोरल



ट्राइक्लोरो ऐसीटोन

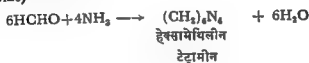
(8) ग्रीनियर अभिकर्मक से अभिक्रिया—ग्रीनियर अभिकर्मक के साथ क्रिया कर ऐलिडहाइड्स व कीटोन्स दोनों ही ऐल्कोहॉल्स बनाते हैं। फॉर्मैलिडहाइड के

(5) अमोनिया के साथ क्रिया—सब ऐल्डिहाइड्स (फॉर्मैल्डिहाइड को छोड़कर) अमोनिया के साथ ऐल्डिहाइड अमोनिया यौगिक बनाते हैं।

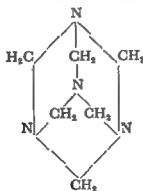


क्रियाविधि का वर्णन पहले ही किया जा चुका है।

फॉर्मैल्डिहाइड अमोनिया के साथ क्रिया करके हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन (hexamethylene tetramine) बनाता है। यह यौगिक दूसरे नाम 'यूरोट्रोपीन' (urotropine) से भी जाना जाता है।

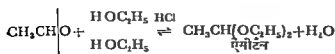


हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन का सचरना सूत्र निम्न प्रकार लिखा जा सकता है



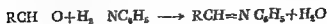
हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन ✓

(6) ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया—घुष्क हाइड्रोक्नोरिक एसिड गैस का निर्जल कैल्शियम क्लोराइड की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल से क्रिया करके ये पहले हेमीऐमिटैल और फिर ऐमिटैल बनाते हैं।



केवल ऐमिटैल्स ही प्राप्त किये जा सकते हैं, क्योंकि ये स्थायी यौगिक हैं।

(7) ऐनिलीन के साथ अभिक्रिया—ऐनिलीन के साथ अभिक्रिया करके वे ऐनिल (शिफ बेस) बनाते हैं।



(8) बहुलकीकरण (Polymerisation)—जब किसी पदार्थ के दो या दो से अधिक सरल अणु मिलकर एक नया और जटिल अणु बनाते हैं तो इस प्रक्रिया को बहुलकीकरण कहते हैं और इस जटिल अणु को बहुलक (Polymer) कहते हैं।

बहुलकीकरण दो प्रकार का होता है —

(i) योगात्मक बहुलकीकरण (Addition Polymerisation)

(ii) संघटन बहुलकीकरण (Condensation Polymerisation)

(i) योगात्मक बहुलकीकरण इस प्रकार के बहुलकीकरण में सरल अणु मिलकर जो जटिल अणु बनाते हैं उसका अणुसूत्र व अणुभार क्रमशः मूल पदार्थ के अणुसूत्र व अणुभार का सरल गुणज (simple multiple) होता है। अर्थात् इस प्रक्रिया में किसी भी अन्य पदार्थ का विलोपन नहीं होता है। योगात्मक बहुलकीकरण के कुछ उदाहरण निम्न हैं —

(अ) एथिलीन से पोलिथीन या पोलिएथिलीन का बनना।

(ब) फॉर्माल्डिहाइड से पैराफॉर्माल्डिहाइड ट्राइआक्सेन आदि का बनना।

(स) ऐसेटाल्डिहाइड से पैराऐलडिहाइड का बनना।

बहुलकीकरण की अभिक्रियाओं का वर्णन इसी अध्याय में यथास्थान पर किया गया है।

(ii) संघटन बहुलकीकरण—इस प्रकार की बहुलकीकरण अभिक्रियाओं में जब सरल अणु आपस में मिलते हैं तो प्रायः  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3OH$  आदि पदार्थों का विलोपन होता है। अब इस प्रकार की अभिक्रियाओं में बने बहुलकों का अणुभार मूल पदार्थ के अणुभार का गुणज नहीं होता। उदाहरणार्थ

(अ) मेथेनॉल और फिनॉल मिलकर बेंकेलाइट और जल देते हैं।

(ब) फॉर्माल्डिहाइड + अमोनिया → हेक्सामीन + जल

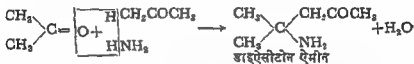
(स) ऐसीटोन  $\xrightarrow{\text{सूक्ष्म HCl वेंस}}$  मेसिटिल आक्साइड + जल

कीटोनों की कुछ विशिष्ट अभिक्रियाएँ :

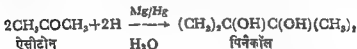
(1) हैलोफॉर्म अभिक्रिया—ऐसे कीटोन जिनमें  $-\text{COCH}_3$  समूह उपस्थित रहता है यह ऐसीटोन, एथिल मेथिल कीटोन आदि की यदि क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन के क्षारीय विलयन से क्रिया कराई जाती है, तो सघन हैलोफॉर्म जैसे क्लोरोफॉर्म, ब्रोमोफॉर्म तथा आयोडोफॉर्म बनते हैं।



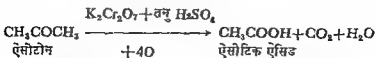
(2) अमोनिया के साथ अभिक्रिया—कीटोन और अमोनिया के सघनन के फलस्वरूप एक जटिल यौगिक बनता है जबकि ऐल्डिहाइड योगशील यौगिक बनाते हैं।



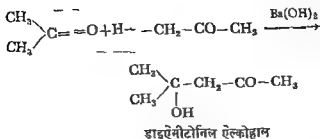
(3) अपचयन—जैसा पहले ही बताया जा चुका है कि जब कीटोन्स का उत्प्रेरक अपचयन अथवा अम्ल की उपस्थिति में अपचयन किया जाता है, तो द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स बनते हैं। परन्तु यदि अपचयन क्षारीय अथवा उदासीन माध्यम में किया जाय, तो मुख्य रूप से पिनैकॉल (pinacols) की प्राप्ति होती है।



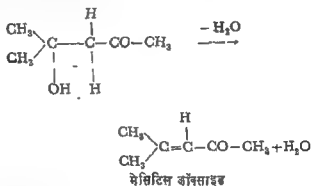
(4) ऑक्सीकरण—कीटोन्स में दो ऐल्किल समूह की उपस्थिति के कारण इनका ऑक्सीकरण ऐल्डिहाइड की भांति सरलता से नहीं होता। इसी कारण टॉलन अभिवर्धक तथा फेलिंग विलयन जैसे मृद ऑक्सीकारकों का कीटोन पर कोई प्रभाव नहीं होता। परन्तु यदि अम्लीकृत  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  या क्रोमिक अम्ल को ऑक्सीकारक के रूप में प्रयोग किया जाए, तो कीटोन अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।



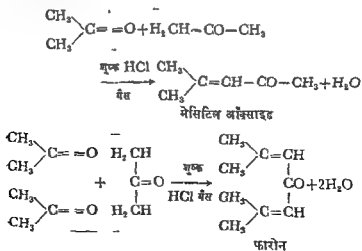
(5) सघनन बहुलकीकरण—(अ) जब क्षार उत्प्रेरक जैसे  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  के साथ ऐसीटोन को उवाला जाता है, तो इसमें उपस्थित  $\alpha$ -हाइड्रोजन की उपस्थिति के कारण ऐसीटोन के दो अणु मघनित हो जाते हैं। यह सघनन ऐल्डिहाइड में हुए ऐल्डॉल सघनन जैसा ही है और दो ऐसीटोन अणुओं से सघनन बहुलकीकरण के फलस्वरूप डाइऐसीटोनिल ऐल्कोहॉल का एक अणु बनता है।



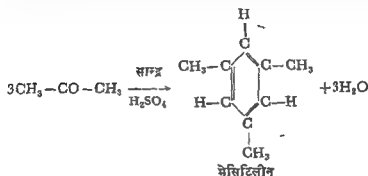
जब डाइऐसीटोनिल ऐल्कोहॉल के  $\text{NaOH}$  में बने विलयन को आयोडीन की थोड़ी मात्रा के साथ गरम करते हैं तो इसका निर्जलीकरण हो जाता है और मेसिटिल ऑक्साइड (Mesityl oxide) बनता है।



(ब) शुष्क  $\text{HCl}$  गैस की उपस्थिति में मेसिटिल ऑक्साइड और फोरोन (phorone) बनते हैं।



(स) जब सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के आधिक्य में ऐसीटोन का आसवन करते हैं तब इनके तीन अणु संघनित होकर एक संवृत संरचना वाला योगिक मेसिटिलीन (Mesitylene) बनाते हैं। इस संघनन बहुलकीकरण में जल के तीन अणु निकलते हैं।



### ऐलिडहाइड्स के परीक्षण—

(1) शिफ-अभिकर्मक परीक्षण—जब शिफ-अभिकर्मक के साथ ऐलिडहाइड को मिलाकर हिलाया जाता है तो लाल रंग आ जाता है। परीक्षण करते समय न तो इसे गर्म करना चाहिए और न ही इसमें जल मिलाना चाहिए।

(2) टोलन अभिकर्मक तथा फेलिंग विलयन परीक्षण—सभी ऐलिडहाइड्स उपर्युक्त परीक्षण देते हैं। इन परीक्षणों के बारे में विस्तार में पहले ही लिखा जा चुका है।

(3) नाइट्रोप्रुसाइड परीक्षण—जब ऐसेट-ऐलिडहाइड का तनु विलयन सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड के क्षारीय विलयन के साथ मिलाया जाता है तब इसका रंग लाल हो जाता है। फॉर्मिलेडहाइड यह परीक्षण नहीं देता।

(4) पाइरोगैलॉल परीक्षण (Pyrogallol test)—जब फॉर्मिलेडहाइड के तनु विलयन में पाइरोगैलॉल का ताजा विलयन सान्द्र HCl के आधिक्य में मिलाया जाता है तब एक सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है जो बाद में गूलाबी और अन्त में गहरा लाल रंग का हो जाता है। ऐसेटऐलिडहाइड यह परीक्षण नहीं देता।

### कोटोनॉ के परीक्षण—

(1) नील परीक्षण (Indigo test)—ऐसीटोन की नाइट्रोबेन्जऐलिडहाइड की घाटी मात्रा में मिलाकर हिलाते हैं जिससे एक विलयन प्राप्त हो जाए। इस विलयन को कुछ KOH मिश्रित जल की अधिकता में हिलाते हुए धीरे-धीरे मिलाते हैं तब यह नील रंग का हो जाता है।

(2) **रूपान्तरित (Modified) आयोडोफॉर्म परीक्षण**—इसमें आयोडीन के विलयन को धीरे-धीरे अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में मिलाते हैं। इस विलयन में ऐसीटोन मिलाकर गर्म करने पर आयोडोफॉर्म प्राप्त होता है। आयोडीन मिश्रित अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के साथ एथिल ऐल्कोहॉल आयोडोफॉर्म नहीं बनाता है।

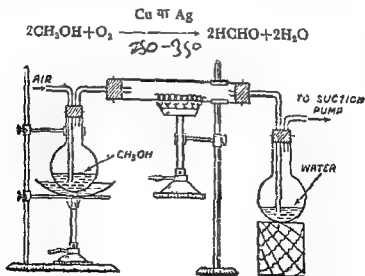
(3) **रूपान्तरित नाइट्रोप्रुसाइड परीक्षण**—ताजा बने सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड के अमोनियामय विलयन में जब ऐसीटोन मिलाया जाता है तब एक बैंगनी रंग प्राप्त होता है। यह रंग गर्म करने पर चला जाता है और ठण्डा करने पर पुनः आ जाता है।

### व्यक्तिगत सदस्य (Individual Members)

**फॉर्मैल्डिहाइड, मॅथेनॉल,  $HCHO$** —ऐल्डिहाइड वर्ग का यह प्रथम सदस्य है।

**बनाने की विधियाँ**—बनाने की सामान्य विधियों का पहले ही वर्णन किया जा चुका है।

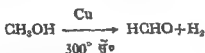
**प्रयोगशाला विधि**—प्रयोगशाला में यह मेथिल ऐल्कोहॉल को ऑक्सीकृत करके बनाया जाता है। मेथिल ऐल्कोहॉल की वाष्प को  $250^{\circ}$ — $350^{\circ}$  में पर तावा या सिल्वर उत्प्रेरक की उपस्थिति में प्रवाहित करने पर ऑक्सीकरण द्वारा फॉर्मैल्डिहाइड की प्राप्ति होती है।



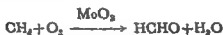
चित्र 15'2. प्रयोगशाला में फॉर्मैल्डिहाइड का बनाना

उपकरण चित्र 152 में दिखाया गया है। मेथिल ऐल्कोहॉल को जल-ऊष्मक पर लगभग  $40^{\circ}$  से० पर रखकर चूषक पम्प (Suction Pump) की सहायता से उपकरण से वायु खींची जाती है। वायु ऐल्कोहॉल की वाष्प को लेकर वहन नली में रखे हुए उत्प्रेरक पर से होकर प्रवाहित होती है। मेथिल ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण होकर फॉर्मैलिडहाइड बनता है, जिस जल में घोल कर इसका 40% विलयन बना लिया जाता है। इस विलयन में प्रायः 40% फॉर्मैलिडहाइड, 8% मेथिल ऐल्कोहॉल तथा 52% जल होता है और इसे फॉर्मेलिन कहते हैं।

औद्योगिक उत्पादन—(1) मेथिल ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से—मेथिल ऐल्कोहॉल के वाष्प को  $300^{\circ}$  से० पर तांबा उत्प्रेरक पर प्रवाहित करने पर फॉर्मैलिडहाइड बनता है।



(2) मेथेन के आंशिक ऑक्सीकरण से—मेथेन और ऑक्सीजन के मिश्रण को तप्त मोलिब्डेनम ऑक्साइड पर प्रवाहित करने पर इसका उत्पादन बड़ी मात्रा में किया जाता है।

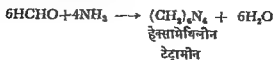


(3) प्राकृतिक गैस (Natural Gas) के ऑक्सीकरण से—इस विधि से भी यह औद्योगिक मात्रा में बनाया जा सकता है।

गुण भौतिक—सामान्य ताप और दाब पर यह रंगहीन गैस है जिसकी बड़ी तीक्ष्ण गन्ध होती है। असघनित द्रव का क्वथनांक  $-21^{\circ}$  से० है। जल में विलेय है। इसके जल में 40% विलयन को फॉर्मेलिन कहते हैं, जो एक अच्छा कीटाण-नाशक है।

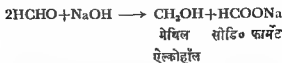
रासायनिक—अन्य सभी ऐलिडहाइडों से यह अधिक अभिक्रियाशील है। इसके सामान्य गुण ऐलिडहाइड के गुणों के साथ पहले ही दिए गए हैं। यहाँ कुछ अप-सामान्य गुण वर्णन किए जा रहे हैं।

(1) अमोनिया से अभिक्रिया—जलीय अमोनिया के साथ हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन या यूरोट्रोपीन देता है।





(2) कॉस्टिक क्षार के साथ अभिक्रिया—यह कॉस्टिक क्षार (NaOH या KOH) के साथ कनिजारो अभिक्रिया के अनुसार मेथिल ऐल्कोहॉल तथा धातु फॉर्मेट देता है।

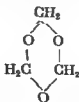


(3) योगात्मक बहुलकीकरण—ऐल्डिहाइड्स बड़ी सरसता से योगात्मक बहुलकीकृत हो जाते हैं। बहुलकीकरण पर अभिकारक तथा ताप का बड़ा प्रभाव होता है। फॉर्मैल्डिहाइड का कई दशाओं में योगात्मक बहुलकीकरण होता है—

(i) फॉर्मैल्डिहाइड के जलीय विलयन का वाष्पन करने से यह पैरा-फॉर्मैल्डिहाइड या पैराफॉर्म  $(\text{HCHO})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , में बदल जाता है। यह एक सफेद ठोस पदार्थ है। इसमें  $n$  का मान 6 से 50 तक हो सकता है। चूंकि यह फेलिंग विलयन को अपचित करता है इसलिए यह माना जाता है कि यह एक विवृत शृंखला (open chain) वाला यौगिक है।

(ii) जब फॉर्मैल्डिहाइड को किसी तनु क्षार जैसे,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  के साथ रखा जाता है तब एक प्रकार का शर्करा, फॉर्मोस,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  बनता है। इस अभिक्रिया के कारण ही यह सोचा जाता है कि पौधे इसी प्रकार क्लोरोफिल तथा सूर्य के प्रकाश में  $\text{HCHO}$  का बहुलकीकरण करके शर्करा बनाते हैं।  $\text{HCHO}$  के छ अणु मिलकर ग्लूकोस,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  बनाते हैं।

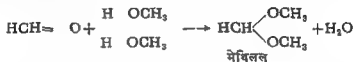
(iii) फॉर्मैल्डिहाइड को सामान्य ताप पर रखने से यह मेटा-फॉर्मैल्डिहाइड में परिणत हो जाता है। इसका नाम ट्राइऑक्सेन (trioxane),  $(\text{CH}_2\text{O})_3$  भी है। यह एक सफेद ठोस पदार्थ है जिसका गलनांक  $61-62^\circ \text{सें०}$  है। मेटाफॉर्मैल्डिहाइड जल में विलेय है तथा फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करता। अतः इसको चक्रीय शृंखल (cyclic chain) संरचना का माना जाता है, जो नीचे दी गई है।



मेटा-फॉर्मैल्डिहाइड (ट्राइऑक्सेन)

(4) सघनन बहुलकीकरण—फिनोल के साथ सघनित होकर यह एक रेजिनी पदार्थ बनाता है जो बैकेलाइट (bakelite - एक प्रकार का प्लास्टिक) के उत्पादन में प्रयुक्त होता है।

(5) मेथिल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया—निर्जल कॅल्सियम क्लोराइड या शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में मेथिल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया करके यह मेथिलल (methylal) बनाता है।



उपयोग—इसका उपयोग (अ) पैराफॉर्मैलिडहाइड या फॉर्मैलिन बनाने में,

(ब) कीटाणुनाशन के रूप में

(स) फॉर्मैमिड (फॉर्मैमिड लेक्टोस और फॉर्मैलिडहाइड को मिलाकर बनाया जाता है। यह गले के रोगों की औषधि है) बनाने में,

(द) यूरोट्रोपीन बनाने में जो मूत्र सम्बन्धी रोगों की औषधि है,

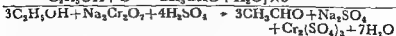
(ध) रजक पदार्थों (dye stuffs) के बनाने में,

(र) मार्शेलिक रेजिन तथा प्लास्टिक बनाने में, होता है।

ऐसेटैलिडहाइड, एथेनल,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ —यह ऐलिडहाइड वर्ग का द्वितीय तथा सबसे प्राथमिक (typical) सदस्य है।

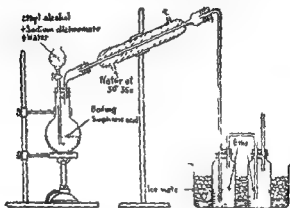
बनाने की विधि—इसके बनाने की सामान्य सभी विधियाँ पहले ही दी जा चुकी हैं।

प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला में यह अम्लीकृत सोडियम डाइक्रोमेट द्वारा एथिल ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से बनाया जाता है।



एक गोल पेंदे के फ्लास्क में बिन्दुशीप तथा सघनित्र लगाकर (चित्र 15 3 के अनुसार) 100 मिली जल तथा 30 मिली सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  का मिश्रण लेते हैं। सघनित्र से प्रवाहित होने वाल जल का ताप 30-35 मॅ० तक रखा जाता है, जिससे एथेनॉल तथा जल का तो सघनन हो जाता है, परन्तु ऐसेटैलिडहाइड (क्वथनांक 21° सें०) वाष्प के रूप में आगे चला जाता है। सघनित्र को फिर हिम-मिश्रण में

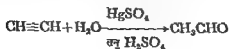
रखे दो ईयर से आधे घंटे फ्लास्क से जोड़ दिया जाता है। बिन्दुकीप में 40 ग्राम सोडियम टाइबोमेट का 60 मिली जल में घोल तथा 50 मिली एथिल ऐल्कोहॉल सेते हैं। फ्लास्क को धीरे-धीरे घुंम करते हैं और बूद-बूद करके कीप द्वारा उसमें रखा मिश्रण डालते हैं। फ्लास्क से ऐसेटऐलिडहाइड, जल तथा ऐल्कोहॉल की वाष्प



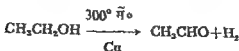
चित्र 153 ऐसेट-ऐलिडहाइड का बनना

निकलती है, पर जल और ऐल्कोहॉल के वाष्प सघनित होकर फ्लास्क में वापस आ जाते हैं। ऐसेट-ऐलिडहाइड की वाष्प-हिम मिश्रण में रखे फ्लास्क के अन्दर ईयर में चिल्लय हो जाती है। इस प्रकार से प्राप्त ईथरीय विलयन को अमोनिया गैस से सतृप्त करते हैं। ऐलिडहाइड-अमोनिया यौगिक क्रिस्टल के रूप में मिलता है जिसे छानकर सुखा लिया जाता है। ऐसेटऐलिडहाइड की प्राप्ति के लिए इन क्रिस्टलों पर तनु अम्ल की क्रिया की जाती है। इसे निर्बल  $\text{CaCl}_2$  से सुखाकर फिर आसवित करत हैं। शुद्ध ऐसेटऐलिडहाइड को प्रायः एक बन्द नली में रखते हैं।

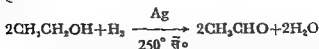
**औद्योगिक उत्पादन—**(1) ऐसीटिलीन के जलयोजन (Hydration) से—जब तनु सल्फ्यूरिक अम्ल और मर्क्यूरिक सल्फेट को ऐसीटिलीन गैस से सतृप्त करते हैं तो जल का अणु उससे योग करके ऐसेट-ऐलिडहाइड देता है। अभिक्रिया में अम्ल तथा मर्क्यूरिक आयन दोनों उत्प्रेरक का कार्य करते हैं।



(2) एथिल ऐल्कोहॉल से (अ) विहाइड्रोजनोकरण विधि द्वारा—



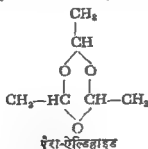
(ब) ऑक्सीकरण की विधि से—जब वायु तथा एथिल ऐल्कोहॉल के वाष्प का मिश्रण  $250^{\circ}$  से० पर सिल्वर उत्प्रेरक के ऊपर प्रवाहित करते हैं तो ऐसेट-ऐल्डिहाइड मिलता है।



गुण : भौतिक—तीव्र गन्ध वाला रंगहीन तथा वाष्पशील द्रव है। इसका क्वथनांक  $21^{\circ}$  से० है। ईथर, ऐल्कोहॉल तथा जल में विलेय है।

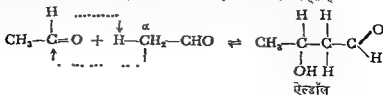
रासायनिक—इसकी रासायनिक अभिक्रियाएँ प्राथमिक सदस्य की भाँति है, जिनका वर्णन पहले ही किया आ चुका है। कुछ और रासायनिक गुण निम्न हैं—

(1) योगात्मक बहुलकीकरण—(अ) ऐसेटऐल्डिहाइड में सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाने से तीव्रता से अभिक्रिया होती है तथा पैरा-ऐल्डिहाइड  $(\text{CH}_3\text{CHO})_2$  बनता है। यह मीठी गन्ध वाला द्रव है जो फ्रैलिंग विलयन को अपचित नहीं करता है अतः उसकी चक्रीय संरचना मानी गई है।

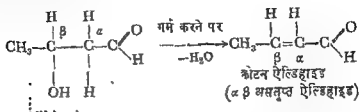


(ब) जब ऐसेट-ऐल्डिहाइड की  $0^{\circ}$  से० पर  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की कुछ बूंदों से क्रिया करायी जाती है तो मेटा-ऐल्डिहाइड  $(\text{CH}_3\text{CHO})_2$  बनता है। यह एक क्रिस्टलीय ठोस है जो जल में विलेय है। यह भी फ्रैलिंग विलयन को अपचित नहीं करता अतः इसकी संरचना चक्रीय ही मानी जाती है।

(2) ऐल्डॉल संघनन (Aldol condensation)—जब ऐसेटऐल्डिहाइड क्षारीय उत्प्रेरक जैसे  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  या  $\text{NaOH}$  से क्रिया करता है तब इसके दो अणु मिलकर ऐल्डॉल (जिसमें ऐल्डिहाइड तथा ऐल्कोहॉल दोनों के समूह होते हैं) का संतुलित मिश्रण बनाते हैं। अम्ल उत्प्रेरकों की उपस्थिति में भी ऐसा होता है पर क्षारीय उत्प्रेरक सर्वोत्तम होते हैं। इस क्रिया को ऐल्डॉल संघनन कहते हैं।



इस प्रकार से प्राप्त ऐल्डॉल में  $\alpha$ -हाइड्रोजन के साथ  $\beta$ -हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थिति रहने के कारण उसका मरनता से  $\text{NaOH}$  के साथ गर्म करने पर निर्जलीकरण हो जाता है और क्रोटन-ऐलिहाइड बनता है।



उपयोग—इसका उपयोग निम्न प्रकार से होता है—

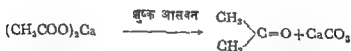
- वैरा-ऐलिहाइड के बनाने में जो एक औषधि है।
- ऐसीटिक अम्ल तथा एथिल ऐल्कोहॉल के उत्पादन में।
- ताक की बीमारी में कीटाणुनाशक के रूप में।
- रजकों (dyes) तथा कृत्रिम रेजिनो (resins) के निर्माण में।

ऐसीटोन, प्रोपेनोन, डाइमेथिल कीटोन,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

ऐसीटोन पहले केवल काष्ठ से चांग्कोल तैयार करते समय एक उप-उत्पाद के रूप में प्राप्त किया जाता था। यह पाइरोलिग्निक्स अम्ल का एक घटक है।

बनाने की विधि—इसको बनाने की सामान्य विधियों में दो गई किसी भी विधि से बनाया जा सकता है।

प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला में इसे निर्जल कैल्सियम ऐसीटेट के आसवन से बनाते हैं।

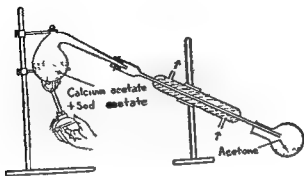


चित्र 15'4 में दिखाये अनुसार रिटॉट में वर्षाबर मात्रा में कैल्सियम ऐसीटेट और सोडियम ऐसीटेट को लेकर उसे मधुनित्र और ग्राहक से जोड़ देते हैं। रिटॉट को धीरे-धीरे गर्म करने से ऐसीटोन जामुत होता है।

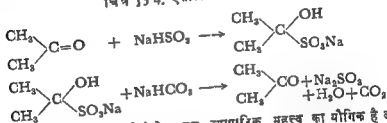
इसे शुद्ध करने के लिए इसमें सोडियम बाइसल्फाइड मिलाकर हिलाते हैं जिसमें सोडियम बाइसल्फाइड योगिक के क्रिस्टल पृथक् हो जाते हैं। इन क्रिस्टलों को सोडियम बाइकार्बोनेट के सतृप्त विलयन के साथ आसवन (ऐसीटोन का बबल-नाक  $56^\circ \text{से}^\circ \text{ है}$ ) करते हैं और  $54^\circ$  से  $58^\circ \text{से}^\circ$  के बीच आसुत एकत्रित करते हैं।

एल्केनल्स और ऐल्केनोन्स

एकत्रित ऐसीटोन के जलीय विलयन का निर्जल  $\text{CaCl}_2$  से सुखाकर पुनः आसवन करते हैं।



चित्र 154. ऐसीटोन का बनना

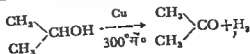


**औद्योगिक विधियाँ—**ऐसीटोन एक व्यापारिक महत्व का यौगिक है और निम्न विधियों द्वारा बृहत्मान मात्रा में तैयार किया जाता है।

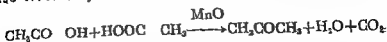
(1) लकड़ी के भ्रजक आसवन (Destructive distillation) से—इसका वर्णन पहले ही मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स के अध्याय में किया जा चुका है। वैसे इस विधि से ऐसीटोन अब नहीं बनाया जाता है।

(2) स्टार्च-युक्त पदार्थों के किण्वन (Fermentation) से—वायु की अनुपस्थिति में स्टार्च-युक्त पदार्थों जैसे आलू, मक्का आदि को फर्नबैक ब्यासिलम (Fernbach, Bacillus) लगभग  $30-35^\circ$  में पर मिलाया जाता है। किण्वन द्वारा ऐसीटोन, नॉर्मल ब्यूटिल ऐल्कोहॉल और एथिल ऐल्कोहॉल क्रमशः 3 : 8 : 1 के अनुपात में बनते हैं। ऐसीटोन की प्राप्ति 15-20 प्रतिशत होती है जिसे ऐल्कोहॉल से आंशिक आसवन द्वारा पृथक कर लिया जाता है।

(3) आइसप्रोपिल ऐल्कोहॉल के वाष्प को  $300^\circ$  में पर प्राप्त ताप पर से प्रवाहित करने से—



(4) 300° से 400° से० तक गर्म किये गये कैल्सियम ऑक्साइड या मैगनेस ऑक्साइड उत्प्रेरक पर ऐसीटिक अम्ल की वाष्प प्रवाहित करने से—



**गुण भौतिक**—यह रंगहीन, मधुर गंध युक्त, ज्वलनशील द्रव है। इसका क्वथनांक 56° से० है। जल में यह हर मात्रा में विलेय है। यह एक महत्वपूर्ण विलायक है।

**रासायनिक**—इसके रासायनिक गुण, ऐलिहाइड तथा कीटोन के सामान्य गुणों के साथ दिए जा चुके हैं।

**उपयोग**—इसके निम्न उपयोग हैं—

- (अ) वार्निश, नाखून-पॉलिश और कृत्रिम रेशम बनाने में।
- (ब) ऐसीटिक एनाहाइड्राइड के उत्पादन में।
- (स) क्लोराफॉर्म, आयोडोफॉर्म बनाने में।
- (द) साप्लेविक रबड़ बनाने तथा विलायक के रूप में।

### पुनरावर्तन

**ऐलिहाइड तथा कीटोन बनाने की विधियाँ—**

(1) ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से—प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से क्रमशः ऐलिहाइड तथा कीटोन प्राप्त होते हैं।

(2) वसीय अम्लों के Ca या Ba लवणों के शुष्क आसवन से—

(अ) जब वसीय अम्लों के Ca या Ba लवणों को Ca या Ba फॉर्मेट के साथ आसृत करते हैं तब अनुरूप ऐलिहाइड बनते हैं। जैसे कैल्सियम ऐसीटेट तथा कैल्सियम फॉर्मेट को आसृत करने पर ऐसेट ऐलिहाइड मिलता है।

(ब) केवल फॉर्मिक अम्ल के Ca या Ba लवण को गर्म करने पर फॉर्म ऐलिहाइड मिलता है।

(स) जब वसीय अम्लों के Ca या Ba लवणों का शुष्क आसवन किया जाता है तब कीटोन बनते हैं। जैसे कैल्सियम ऐभीटेट का शुष्क आसवन करने पर ऐसीटोन मिलता है।

(3) ऐल्कोहॉल के उत्प्रेरक विहाइड्रोअनीकरण से—जब प्राथमिक ऐल्कोहॉल को वाष्प को नप्त तापे (200° में०) पर प्रवाहित करने पर ऐलिहाइड बनते हैं जबकि द्वितीयक ऐल्कोहॉल कीटोन बनाते हैं।

(4) डाइहैलाइडो के जल-अपघटन से—(अ) पैराफिनो के ऐसे डाइहैलाइड, जिसमें दोनो हैलोजेन परमाणु अन्तस्थ कार्बन परमाणु पर स्थित होते हैं, का जब जल-अपघटन किया जाता है तो ऐलिडहाइड्स प्राप्त होते हैं।

(ब) और जब यही हैलोजेन परमाणु किसी बीच वाले कार्बन परमाणु पर स्थित होते हैं, तो ऐसे पैराफिन डाइहैलाइडो के जल-अपघटन से कीटोन्स मिलते हैं।

ऐलिडहाइड्स तथा कीटोन्स के गुण—

ऐलिडहाइड्स तथा कीटोन्स के रासायनिक गुणों में काफी समानता होती है। समानता का कारण यही है कि दोनों प्रकार के यौगिकों में कार्बोनिल मूलक ( $>C=O$ ) उपस्थित होता है।

फॉर्मऐलिडहाइड, ऐसेटऐलिडहाइड तथा ऐसीटोन के रासायनिक गुणों के तुलनात्मक अध्ययन के लिए आगे के पृष्ठों पर एक सारणी दी जा रही है।



सारणी 15-1.  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  तथा  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  को समान तथा असमान रासायनिक अभिक्रियाएँ

अभिक्रियाएँ	$\text{HCHO}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$
1. ऑक्सीकरण—			
(अ) फेलिंग विलयन	फेलिंग विलयन को अपचित करता है।	फेलिंग विलयन को अपचित करता है।	$\left. \begin{array}{l} \text{फेलिंग विलयन तथा टोलन अभिकर्मक के साथ कोई क्रिया नहीं होती।} \\ \text{यह ऑक्सीकृत होकर} \\ \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{देता है।} \end{array} \right\}$
(ब) टोलन-प्रतिकर्मक	टोलन अभिकर्मक को अपचित करता है।	यह भी टोलन अभिकर्मक का अपचयन करता है।	
(स) अम्लीकृत $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	अम्लीकृत $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ का अपचयन करके $\text{HCOOH}$ बनाता है।	अम्लीकृत $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ वा अपचयन करके $\text{CH}_3\text{COOH}$ मिलता है।	
2. अपचयन			
(अ) नवजात हाइड्रोजन + उत्प्रेरक	मेथिल ऐल्कोहॉल (प्रार्यायिक ऐल्कोहॉल) देता है।	पथिल ऐल्कोहॉल (प्रार्यायिक ऐल्कोहॉल) देता है।	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल (द्वि-प्रथम ऐल्कोहॉल) देता है।
(ब) गर्म $\text{HI} + \text{P}$	यह मेथेन बनाता है।	यह एथेन बनाता है।	यह प्रोपेन बनाता है।

अभिक्रियाएँ	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
3. योगात्मक क्रियाएँ			
(अ) HCN के साथ	सायनोहाइड्रिन बनाता है।	यह भी सायनोहाइड्रिन बनाता है।	यह भी सायनोहाइड्रिन बनाता है।
(ब) NaHSO <sub>3</sub> के साथ	बाइ-सल्फाइट यौगिक बनाता है।	बाइसल्फाइट यौगिक बनाता है।	बाइसल्फाइट यौगिक बनाता है।
(स) प्रोन्यार अभिकर्मक (जैसे CH <sub>3</sub> MgBr) के साथ क्रिया और फिर जल-अपघटन	एथिल ऐल्कोहॉल (प्राथमिक ऐल्कोहॉल) मिलता है।	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल (द्वितीयक ऐल्कोहॉल) मिलता है।	तृतीयक म्यूटिल ऐल्कोहॉल (तृतीयक ऐल्कोहॉल) प्राप्त होता है।
4. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ			
(अ) NH <sub>2</sub> OH	ऑक्सिम प्राप्त होता है।	ऑक्सिम प्राप्त होता है।	ऑक्सिम प्राप्त होता है।
(ब) NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	हाइड्राजोन बनाता है।	हाइड्राजोन बनाता है।	हाइड्राजोन बनाता है।
(स) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNH <sub>2</sub>	फेनिलहाइड्राजोन प्राप्त होता है।	फेनिलहाइड्राजोन प्राप्त होता है।	फेनिलहाइड्राजोन प्राप्त होता है।
(द) NH <sub>2</sub> NHCONH <sub>2</sub>	सेमीकार्बाजोन बनाता है।	सेमीकार्बाजोन बनाता है।	सेमीकार्बाजोन बनाता है।
5. बसोरीन से अभिक्रिया	कोई क्रिया नहीं होती।	ट्राइसलोरो ऐसेट-ऐलिडहाइड बनाता है।	ट्राइसलोरो ऐसीटोन बनाता है।

अभिक्रिया	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
6 अमोनिया से अभिक्रिया	यूरोट्रोपीन बनता है।	ऐसेटऐल्लिहाइड यौगिक बनता है।	डाइऐसीटोनिल अमोनिया बनता है।
7 NaOH के साथ अभिक्रिया	सोडियम फॉर्मेट तथा मैथिल ऐल्कोहॉल बनता है (कनिष्ठारो अभिक्रिया)।	पीला रेजिनो पदार्थ मिलता है।	कोई क्रिया नहीं होती।
8 ऐल्डोल सघनन	कोई क्रिया नहीं होती।	ऐल्डॉल बनता है।	ऐल्डॉल की तरह सघनन करके डाइ-ऐसीटोनिल ऐल्कोहॉल बनता है।
9 सघनन बहुलकीकरण	किनोल के साथ सघनन कर सारसेनिक रेजिन तथा बेंके-राइट बनता है।	—	कई दशाओ में सघनित होकर मेसिटिल ऑक्साइड, फोरोन तथा मेसिटिलीन बनाता है।
10 योगात्मक बहुलकीकरण	पैराफॉर्मऐल्लिहाइड तथा मेटा फॉर्मऐल्लिहाइड (चकीय) मिलते हैं।	पैरागैल्लिहाइड (चकीय) तथा मेटा ऐल्लिहाइड प्राप्त होते हैं।	कोई क्रिया नहीं होती।

## प्रश्न

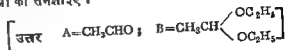
1. "ऐल्केनेल तथा ऐल्केनोन" से आप क्या समझते हैं ? ऐथेनेल तथा प्रोपेनोन के उदाहरण लेते हुए कार्बोनिल समूह की पांच प्रमुख अभिक्रियाएँ दीजिए ।
2. कार्बोनिल समूह एक ध्रुवीय समूह होता है :
  - (अ) इसका कौनसा सिरा धनात्मक होगा ? फॉर्मैलिडहाइड तथा ऐसीटोन के उदाहरण लेते हुए निम्नलिखित की दो-दो अभिक्रियाएँ दीजिए .
    - (i) योगात्मक अभिक्रिया
    - (ii) पहले योगात्मक अभिक्रिया, फिर उसके बाद जल के अणु का चिनोपन
  - (ब) फॉर्मैलिडहाइड तथा ऐसेटैलिडहाइड में आप कैसे विभेद करेंगे ?
3. (अ) कार्बोनिल यौगिकों पर नाभिक-स्नेही योगात्मक अभिक्रिया में आप क्या समझते हैं ? एक उपयुक्त उदाहरण द्वारा इस अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए ।
- (ब) एक जल विलेय कार्बनिक द्रव, X का वाष्प घनत्व 29 है। X न तो सोडियम धातु से हाइड्रोजन निकालता है और न शिफ अभिकर्मक में कोई रंग देता है। यह सोडियम बाइसल्फाइड से एक योगात्माद, Y बनाता है तथा आयोडोफॉर्म परीक्षण भी देता है। X तथा Y की संरचनाओं का विवेचन कीजिए तथा सन्निहित अभिक्रियाओं को समझाइए ।



4. (अ) ऐलिडहाइड तथा कीटोन में आप कैसे विभेद करेंगे ? तीन परीक्षण दीजिए तथा सन्निहित अभिक्रियाओं को समझाइए ।
- (ब) एक कार्बनिक यौगिक (A) में C, H तथा O है, तथा उसका वाष्प घनत्व 22 है। यह रजत दर्पण परीक्षण भी देता है। A की क्रिया एथेनॉन के ग्राविकस में कराने पर II बनता है जो कि अम्ल के साथ उबालने पर पुनः A में परिवर्तित हो जाता है ।

A का पञ्चवाहन द्वार के सान्द्र विलयन के साथ करने पर एक रेजिनी द्रव्य प्राप्त होता है।

A तथा B की संरचनाएँ लिखिए तथा सन्निहित अभिक्रियाओं को समझाइए।



5 निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए —

- (अ) कैनिज़ारो अभिक्रिया (ब) ऐल्डोल संघनन  
(स) ऐसीटल तथा कीटल (द) फेलिंग परीक्षण

6. (अ) फॉर्मैलेल्डिहाइड बनाने की विधि का वर्णन करो। उपकरण का रेखाचित्र दो।

(ब) फॉर्मैलेल्डिहाइड के गुणों की ऐसीटोन के गुणों से तुलना करो।

7 ऐसेटैलेल्डिहाइड के बनाने की विधि का वर्णन करो। इसकी क्रिया—

(अ) फेनिल हाइड्रेजिन,

(ब) फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड,

(स) ऐल्कोहॉल, से कैसे होती है? किन परीक्षणों द्वारा फॉर्मैलेल्डिहाइड तथा ऐसीटोन में विभेद करोगे?

8. (अ) ऐसीटोन के बनाने की एक विधि तथा पाच प्रमुख गुणों का वर्णन करो।

(ब) एक जल में विलेय यौगिक सोडियम धातु से हाइड्रोजन नहीं देता है और न ही यौगिक शिफ-अभिक्रमक से कोई रंग देता है परन्तु  $\text{NaHSO}_3$  से यह अभिक्रिया करता है। यह यौगिक आयोडोफॉर्म परीक्षण भी देता है। इस यौगिक की संरचना दो।

9 कार्बनिक रसायन में निम्नलिखित अभिक्रमक किस कार्य के लिए साधारणतः प्रयुक्त किये जाते हैं—

(i) फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड (ii) फेनिल हाइड्रेजिन

(iii) ऐल्कोहॉली पोटाश (iv) फेलिंग विलयन

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

10. निम्न अभिक्रियाओं की क्रियाविधि समझाइए —

(x) ऐसेटैलेल्डिहाइड और अमोनिया की क्रिया।

(ii) ऐसीटोन और HCN की क्रिया ।

(iii) फॉर्मिलिडहाइड और NaHSO<sub>3</sub> की क्रिया ।

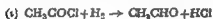
(iv) फॉर्मिलिडहाइड और CH<sub>3</sub>MgI की क्रिया ।

11. (अ) ऐसीटोन HCN के साथ योगात्मक अभिक्रिया देता है, एथिल ऐसीटेट नहीं । ऐसा क्यों होता है ?

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

(ब) निम्नलिखित यौगिकों में कौन-कौन से यौगिक शोधता से योगात्मक यौगिक बनाएँगे और क्यों, क्रमानुसार लिखो—  
एसेट-एलिडहाइड, ऐसीटोन, ट्राइक्लोरो एसेट एलिडहाइड

12. बन्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से निम्न अभिक्रियाओं की  $\Delta H$  निकालो और बताओ कि क्या ये क्रियाएँ सम्भव हैं ?



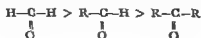
रोजेनमुण्ड विधि में क्रिया (ii) क्यों नहीं होती ?

[सकेत—गणना करने पर अभिक्रिया (i) की  $\Delta H = -16.7$  कि० कै० और अभिक्रिया (ii) की  $\Delta H = -14.6$  कि० कै० । अतः दोनों ही अभिक्रियाएँ सम्भव हैं । रोजेनमुण्ड विधि में दूसरी क्रिया इसलिए नहीं होती कि उसमें BaSO<sub>4</sub> उत्प्रेरक विष का कार्य करना है ।]

13. C=O बन्ध पर न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक अभिक्रिया के बारे में आप क्या समझते हैं ? निम्न पदार्थों के साथ C=O बन्ध की क्रियाविधि समझाइए ।

(अ) HCN, (ब) NaHSO<sub>3</sub> और (स) अमोनिया

14. (अ) निम्न यौगिकों का क्रियाशीलता क्रम कैसे समझाओ—



(ब) निम्न में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए—

(i) कार्बोनिल समूह का ध्रुवण इस प्रकार होता है कि कार्बन पर आंशिक आवेश होता है और ऑक्सीजन पर ऋणात्मक ।

(ii) कीटोन्स अपचयन पर  $\Delta^{1,2}$  ऐल्कोहॉल्स देते हैं ।

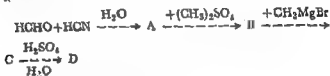
(iii) कार्बोनिल मूलक में न्यूक्लियोफिलिक आक्रमण परमाणु पर होता है।

(iv) कीटोन का साइनोहाइड्रिन बनाना एक अभिक्रिया है।

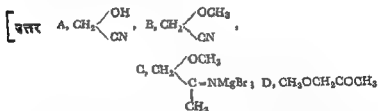
(v) जिन ऐल्डिहाइड्स में ऐल्फा हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होता है, वे अभिक्रिया नहीं देंगे।

[उत्तर—(i) घनात्मक (ii) द्वितीयक (iii) कार्बन (iv) उत्क्रमणीय (v) कैनिजारो]

15 निम्न अभिक्रियाओं के क्रम में A, B, C, D यौगिकों के संरचना सूत्र लिखो



D का अणुसूत्र  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  है।



16 (अ) वह कौन सा ऐल्डिहाइड है जिसके फेनिल हाइड्राजोन व्युत्पन्न में 20.9% नाइट्रोजन है? (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972, राज० पी०एम०टी०, 1974)

(ब) एक कार्बनिक द्रव्य जो टोलन अभिक्रमक को अपचिंतित करता है, एक सेमीकार्बाजोन व्युत्पन्न जिसमें 36.47% नाइट्रोजन है, बनाता है। द्रव को पहचानो।

(सेमिकारबाजोइड— $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NHCONH}_2$ )

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972, राज० पी०एम०टी०, 1975)

[संकेत—(अ) माना कि ऐल्डिहाइड का सूत्र  $\text{RCHO}$  है उसके फेनिल हाइड्राजोन का सूत्र  $\text{RCH}=\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  होगा। यदि R का अणुभार  $x$  हो तो फेनिल हाइड्राजोन में नाइट्रोजन की प्रतिशतता  $= \frac{28}{x+119} \times 100 = 20.9$  या  $x=15$ । अतः ऐल्डिहाइड  $\text{CH}_3\text{CHO}$  होगा।

(ब) चू कि द्रव टोलन अभिकर्मक को अपचित करता है अतः वह ऐलिडहाइड होगा। भाग (ब) की भांति प्रश्न को हल करने पर नाइट्रोजन की प्रतिशतता

$$\% = \frac{42}{x+86} \times 100 = 36.47 \text{ जिससे कि } x = 29.1 \text{ अतः ऐलिडहाइड } C_2H_5CHO \text{ होगा।}]$$

17 (अ) उचित उदाहरणा सहित स्पष्ट रूप से समझाइए कि निम्नलिखित से ग्राह्य क्या लिक्वर्ष निकालते हैं :—

(i) एक यौगिक हाइड्रॉक्सिल ऐमीन तथा फेनिल हाइड्रोजिन से क्रिया करता है परन्तु फेलिंग विलयन का अपचयन नहीं करता।

(ii) एक यौगिक जलीय KOH से अभिक्रिया करके ऐलिडहाइड बनाता है।

(iii) एक यौगिक को फेलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर लाल अवक्षेप प्राप्त होता है।

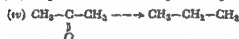
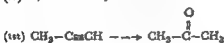
(ब) निम्नलिखित की उपयोगिता दीजिए :—

(i) बेयर अभिकर्मक, (ii) फेलिंग विलयन, (iii) फेनिल हाइड्रोजिन। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

18 निम्नलिखित परिवर्तन कैसे करोगे ?

(i) एक ऐल्कीन से एक ऐलिडहाइड

(ii) एक अम्ल से एक कीटोन



19 (अ) निम्नलिखित अभिकर्मक कैसे बनाए जाते हैं तथा कार्बनिक रसायन में वे किस कार्य के लिए साधारणतः प्रयुक्त किए जाते हैं —

(i) फेलिंग विलयन, (ii) शिफ अभिकर्मक, (iii) टोलन अभिकर्मक और (iv) बेयर अभिकर्मक ?

(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1976)



- (ब) एक कार्बनिक यौगिक, जिसका वाष्प घनत्व 29 है, में 62.06% कार्बन तथा 10.35% हाइड्रोजन है। यह यौगिक हाइड्रॉक्सील ऐमीन से अभिक्रिया करके एक यौगिक देता है जिसमें 19.17% नाइट्रोजन है, पर अमोनिया से क्रिया करके योगात्मक यौगिक नहीं बनाता। बताइए कि यौगिक क्या है।

(राज० पी०एम०टी०, 1976)

[उत्तर  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , ऐसीटोन]

- 20 एक कार्बनिक यौगिक (X) में  $\text{C}=16.27\%$ ,  $\text{H}=0.667\%$ ,  $\text{Cl}=72.02\%$  उपस्थित है। यह फॉलिम विलयन को अपचित कर देता है तथा आक्सीकरण करने पर एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल (Y) देता है जिसमें  $\text{C}=14.67\%$ ,  $\text{H}=0.61\%$ ,  $\text{Cl}=65.1\%$ । सोडा लाइम के साथ आसवन करने पर (Y) एक मीठी सुगन्ध वाला द्रव (Z) बनाता है जिसमें 89.12% क्लोरीन है।

(Z) को (X) से भी क्षार के साथ गरम करके प्राप्त किया जाता है।

(X), (Y) तथा (Z) के संरचनात्मक सूत्र क्या हैं? अभिक्रियाओं को समीकरण सहित स्पष्ट कीजिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

(उत्तर  $\text{X}=\text{CCl}_3\text{CHO}$ ,  $\text{Y}=\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Z}=\text{CHCl}_3$ )

- 21 (अ) निम्नलिखित क उदाहरण दीजिए —

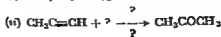
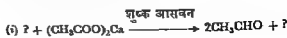
(i) एक अभिक्रिया जिसमें एक कार्बोनिल यौगिक एक ऐरोमैटिक यौगिक देता है।

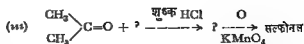
(ii) मेथेनल के अतिरिक्त एक अन्य ऐलिडहाइड जो कैनिसारो अभिक्रिया देता है।

(iii) एक अभिक्रिया जिसमें एक ऐलिडहाइड फोर्टानऐलिडहाइड देता है।

(iv) एक अभिक्रिया जिसमें एक युग्म बन्ध पर नाभिक स्नेही योग होता है।

- (ब) निम्न अभिक्रिया अनुक्रमों में रिक्त स्थानों को पूर्ति कीजिए —





22. (अ) निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए —

(i) कैनिज़ारो अभिक्रिया (राज० पी०एम०टी०, 1977, 1978)

(ii) बहुलकीकरण अभिक्रिया (राज० पी०एम०टी०, 1978)

(ब) समीकरण के साथ समझाइए कि आप ऐसेटलीन से ऐसेट-एलिडहाइड कैसे बनाएँगे।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) निम्नलिखित को स्पष्ट कीजिए —

(i) ऐसीटोन हाइड्रोजन साइबानाइट के साथ योगात्मक अभिक्रिया देता है जबकि एथिल ऐसीटेट नहीं।

(ii) ऐसीटोन ऐसेटएलिडहाइड से कम सक्रिय है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

(द) ऐसेटएलिडहाइड तथा ऐसीटोन के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

23. (अ) कार्बोनिल यौगिकों पर नाभिकस्तेही योगात्मक अभिक्रिया से आप क्या समझते हैं ? एक उपयुक्त उदाहरण द्वारा इस अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए।

(ब) निम्नलिखित के उदाहरण दीजिए —

(i) ऐलिडहाइड और कीटोन में विभेद करने का एक रासायनिक परीक्षण

(ii) एक योगात्मक बहुलकीकरण अभिक्रिया

(iii) एक योगात्मक सघनन क्रिया।

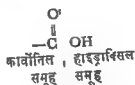
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

# ऐल्केनाइक अम्ल (मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल या वसीय अम्ल) (Alkanoic Acids)

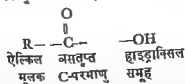
कार्बनिक अम्लों का विशिष्ट मूलक  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{—C—} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$  होता है। इसे कार्बो-

क्सिल (carboxyl) मूलक कहते हैं।

यह कार्बोनिल ( $>\text{C}=\text{O}$ ) व हाइड्रॉक्सिल ( $-\text{OH}$ ) मूलकों के योग से बनता है।



कार्बनिक अम्लों में, जिन्हें कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं, अम्ल का कारण  $-\text{COOH}$  समूह की ही उपस्थिति है। इनकी अभिक्रियाएँ मुख्यतया  $-\text{COOH}$  मूलक में उपस्थित  $-\text{OH}$  समूह की ही अभिक्रियाएँ होती हैं। कार्बोक्सिलिक समूह में कार्बोनिल समूह अपने प्रारूपिक (typical) अपने निवटवर्ती हाइड्रॉक्सिल ( $-\text{OH}$ ) समूह की सक्रियता को बढ़ा देता है। दूसरे गुण प्रकट नहीं करता है, लेकिन यह शब्दों में “कार्बोक्सिलिक अम्ल में अम्लता का कारण हाइड्रॉक्सिल समूह का असंतुष्ट C-परमाणु से संलग्न होना माना जाता है।”



संतुष्ट मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्लों को वसीय अम्ल भी कहते हैं। कारण कि इस श्रेणी के कुछ सदस्य (जैसे, पामिटिक अम्ल  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  स्टीरैरिक अम्ल  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$  आदि) जातव वसा (Fats) तथा वनस्पति तेलों में ग्लिसरॉइड्स

(glycerides) के रूप में उपस्थित होते हैं। (ग्लिसराइड्स वे एस्टर होते हैं जो जल-अपघटन पर एक उत्पाद ग्लिसरॉल बनाते हैं।)

इनकी सजातीय श्रेणी का सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n-1}COOH$  होता है।

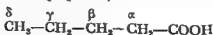
**नामकरण**—कार्बोक्सिलिक अम्लों का साधारणतया अपने मूल स्रोत, जिसके ये व्युत्पन्न ह, के अनुसार ही अर्थ-रहित (trivial) नाम होता है। उदाहरणार्थ, फॉर्मिक अम्ल आरम्भ में लाल-चींटियों के आसवन से प्राप्त किया गया था। चींटियों को लैटिन में फॉर्माइका (formica) कहते हैं। इसी प्रकार ऐसीटिक अम्ल मिरके से प्राप्त होता है, जिनको लैटिन में ऐसीटम (acetum) कहते हैं।

नामकरण की आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली के अनुसार, इनके नामों के लिए संगत ऐल्केन्स के नाम में अन्त में अनुलम्ब (e) ऑइक (oic) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

सारणी 16'1. कुछ प्रमुख कार्बोक्सिलिक अम्लों के नाम

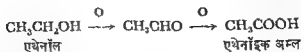
अम्ल	अर्थ-रहित नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम
HCOOH	फॉर्मिक अम्ल	मेथेनॉइक (Methanoic) अम्ल
CH <sub>3</sub> COOH	ऐसीटिक अम्ल	एथेनॉइक (Ethanoic) अम्ल
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	प्रोपिऑनिक अम्ल	प्रोपेनॉइक (Propanoic) अम्ल
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	ब्यूटिरिक अम्ल	ब्यूटेनॉइक (Butanoic) अम्ल

कार्बनिक अम्ल में  $-COOH$  समूह में जुड़ी हुई C-श्रृंखला में C-परमाणुओं के अभिनिर्धारण के लिए तथा उन पर प्रतिस्थापियों की स्थिति को स्पष्ट करने के लिए बहुधा उन्हें ग्रीक शब्द  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , आदि से चिह्नित करते हैं। कार्बोक्सिल समूह के निकटवर्ती सर्वप्रथम C-परमाणु को  $\alpha$ -कार्बन परमाणु कहते हैं, उसने दूसरे को  $\beta$ -कार्बन परमाणु कहते हैं। इसी प्रकार अन्यो को क्रमशः  $\gamma$ ,  $\delta$ , कार्बन परमाणु आदि कहते हैं। यथा,

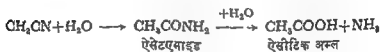
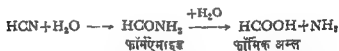


बनाने की सामान्य विधियाँ—

(1) प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स या ऐलिहाइड्स के ऑक्सीकरण द्वारा—प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स अथवा ऐलिहाइड्स खारीय  $KMnO_4$  अथवा अम्लीय  $K_2Cr_2O_7$  आदि से ऑक्सीकृत होकर वसीय अम्ल बनाते हैं।

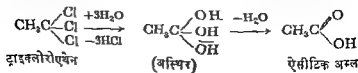
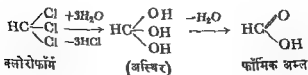
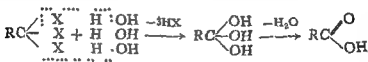


(2) साइआनाइड्स के जल-अपघटन द्वारा—जब HCN या ऐल्किन साइआनाइड्स का तनु अम्लो या क्षारो से जल-अपघटन करते हैं, तो कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। यह अभिक्रिया निम्नांकित पदो में सम्पन्न होती है।—



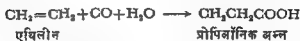
नोट—उचित सावधानी रखी जाए तो ऐमाइड्स पृथक् किए जा सकते हैं।

(3) वंराकिस के द्राइ-हैलोजेन व्युत्पन्नो के जल-अपघटन द्वारा—यदि ऐसे यौगिक जिनमें तीनों हैलोजेन परमाणु एक ही कार्बन से सलगित हो, तो ऐसे द्राइ-हैलोजेन व्युत्पन्न तनु अम्ल या क्षारो से जल-अपघटित होकर अम्ल बनाते हैं। यह अभिक्रिया निम्नांकित पदो में होती है :—

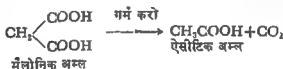


नोट—इस अभिक्रिया में यह आवश्यक है कि तीनों हैलोजेन परमाणु एक ही C-परमाणु से जुड़े हों।

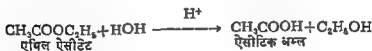
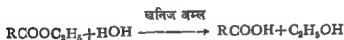
(4) ऐल्कीन से—वसीय अम्लों के निर्माण की अर्वाचीन विधि, ऐल्कीन, CO तथा जल वाष्प को अधिक दाब व  $300^{\circ}$ - $400^{\circ}$  से० ताप पर, किसी उचित उत्प्रेरक जैसे फॉस्फोरिक अम्ल आदि की उपस्थिति में गर्म करना है।



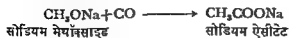
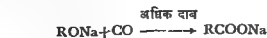
(5) डाइकार्बोक्सिलिक अमलों को गर्म करने से—यौगिक में यदि एक ही C-परमाणु पर दो कार्बोक्सिलिक समूह जुड़े हों, तो वह कुछ अस्थिर होता है। अतः गर्म करने पर वह एक अणु  $\text{CO}_2$  छोड़कर मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्ल में रूपान्तरित हो जाता है।



(6) एस्टरों के जल-अपघटन से—यदि एस्टरों को तनु खनिज अम्लों से जल-अपघटित किया जाए तो वे मूल अम्ल व ऐल्कोहॉल में रूपान्तरित हो जाते हैं।

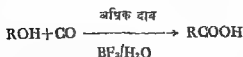


(7) सोडियम ऐल्कोक्साइड को कार्बन मोनोऑक्साइड के साथ अधिक दाब पर गर्म करने से—

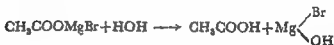
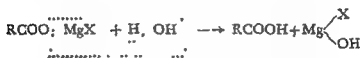


(8) ऐल्कोहॉल से—ऐल्कोहॉल को यदि 500 वायुमण्डल दाब व  $130^{\circ}$ - $140^{\circ}$  से० पर CO के साथ गर्म किया जाए, तो अम्ल प्राप्त होते हैं।

इस अभिक्रिया में  $\text{BF}_3$  तथा थोड़ी मात्रा में जल उत्प्रेरक के रूप में काम करते हैं।



(9) ग्रीनियार अभिकर्मक से—ग्रीनियार अभिकर्मक और कार्बन डाइऑक्साइड की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादन का जल-अपघटन करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है। इस अभिक्रिया में ग्रीनियार अभिकर्मक एक कार्बेनियन की भाँति कार्य करता है।



इस विधि से फॉर्मिक अम्ल नहीं बनाया जा सकता।

**सामान्य गुण :** भौतिक—ऐलिफैटिक अम्लों के प्रारम्भिक सदस्य, ब्यूटिरिक अम्ल तक, जल में विलेय होते हैं। जलीय विलयन स्पष्ट रूप से अम्लीय होता है। उच्च सदस्य जल में अविलेय होते हैं, लेकिन तनु क्षारीय विलयन में शीघ्रता से घुल जाते हैं। उच्च सदस्यों के Na व K लवणों को साबुन कहते हैं।

आरम्भिक निम्न सदस्य रंगहीन, वाष्पशील, तीव्र गन्ध वाले द्रव हैं। इनसे आगे कुछ सदस्य तैलीय द्रव हैं, इनकी गन्ध सड़े हुए मक्खन जैसी होती है। उच्च सदस्य ( $\text{C}_{10}$  से आगे) गन्धहीन क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होते हैं।

अणुभार की वृद्धि के साथ इनका क्वथनांक बढ़ता है, लेकिन ताप-सहता व अम्लीय गुण घटता है।

**गलनांक—**कृच्छ्र परिवर्तन दिखाते हैं। कार्बन परमाणु की सम संख्या रखने वाले अम्लों के गलनांक, उनके तुरन्त बाद कार्बन परमाणु की विषम संख्या रखने वाले अनुगामी अम्लों के गलनांक से अधिक होते हैं।

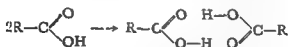
सारणी 16.2. कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के गलनांक, क्वथनांक व वियोजन स्थिरांक

सूत्र	अम्लों के नाम	गलनांक °से०	क्वथनांक °से०	वियोजन स्थिरांक $\times 10^5$ 25° से० पर
HCOOH	फॉर्मिक अम्ल	8.6°	100 8°	21.4
CH <sub>3</sub> COOH	ऐसीटिक अम्ल	16.7°	118°	1.85
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	प्रोपिऑनिक अम्ल	-22°	141°	1.3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	ब्यूटिरिक अम्ल	-4.7°	168.5°	1.5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	पेंटेरिक अम्ल	-34.5°	187°	1.4
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COOH	कैप्रॉइक अम्ल	-1.5°	202°	1.32

प्रथम तीन सदस्यों का आ०घ० एक से अधिक है लेकिन C<sub>4</sub> से आगे वाले सदस्यों का आ०घ० लगातार 0.8 तक स्थिर) घटता जाता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लों में हाइड्रोजन बन्धन (Hydrogen bonding) .

कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रबल हाइड्रोजन बन्ध बनाते हैं और हाइड्रोजन बन्धन के कारण उनके उच्च क्वथनांक होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों में द्वितमाणु (dimer) बनाने की प्रवृत्ति होती है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है—



एक द्वितीयक कार्बोक्सिलिक अम्ल

कार्बोक्सिलिक अम्लों का अम्लीय गुण और आयनन

कार्बोक्सिलिक अम्ल जल में निम्न प्रकार आयनित होते हैं :



इस प्रकार, साम्यावस्था पर,

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]} \quad (\text{चूँकि जल की सान्द्रता स्थिर होती है})$$



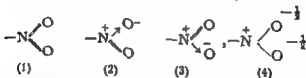
साम्यस्थिराक,  $K_a$  ( $a$  अम्ल के लिए) का मान  $10^{-5}$  कोटि (order) का होता है। इससे स्पष्ट है कि अप्रतिस्थापित (unsubstituted) कार्बोक्सिलिक अम्ल दुर्बल अम्ल होते हैं जिनमें प्रोटॉन मोचन करने की बहुत कम प्रवृत्ति होती है। अम्ल और बेस के विस्तृत अध्ययन के लिए अध्याय 4 देखो। कुछ परमाणुओं या समूहों के प्रतिस्थापन से अम्लों का सामर्थ्य बढ़ जाता है। सामर्थ्यता पर प्रतिस्थापियों (substituents) के प्रभाव का वर्णन आगे किया गया है।

**अनुनाद (Resonance)**—मेथेन और बमोनिया जैसे अणुओं के लिए यह पाया गया है कि प्रयोगिक सम्भवन ऊर्जा (heat of formation) और उसके सैद्धान्तिक मान जो सामान्य संयोजी बन्धों की विभिन्न बन्धन ऊर्जाओं के योग से प्राप्त होता है, में बहुत अच्छी समानता पाई जाती है।

जब प्रायोगिक और सैद्धान्तिक सम्भवन ऊर्जाएँ समान नहीं होती हैं, तब हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि अणु की निश्चित संरचना नहीं होती। सूक्ष्म में हम यह कह सकते हैं कि जब कोई अणु दो या अधिक इलेक्ट्रॉनीय सूत्रों द्वारा, बिना इलेक्ट्रॉनीय सिद्धान्त का उल्लंघन किए, प्रदर्शित किया जा सकता है, तो कोई एक सूत्र अणु का पर्याप्त वर्णन नहीं कर सकेगा। इसके गुणों को, सभी सम्भव उचित सूत्रों के हाइब्रिड (संकर) द्वारा भली प्रकार दर्शाया जा सकता है। इस घटना को अनुनाद (Resonance) या मध्यावयवता (Mesomerism) कहते हैं। उन अणुओं, जोकि इस प्रभाव को दर्शाते हैं, के स्थायित्व में अनुनाद का एक महत्वपूर्ण योगदान होता है।

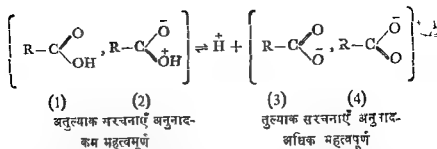
अनुनाद के कुछ प्रमुख उदाहरण निम्न हैं -

(1) नाइट्रो वर्ग—इसकी संरचना निम्न सूत्रों द्वारा दी जा सकती है :



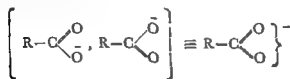
प्रचलित दृष्टिकोण के अनुसार नाइट्रो वर्ग अनुनाद या मध्यावयवता की स्थिति में होता है जिसकी कि वास्तविक इलेक्ट्रॉनीय व्यवस्था (2) व (3) चरम सूत्रों के मध्य दर्शायी जाती है। ये ही सूत्र उसके मुख्य सहयोगी रूप, जिन्हें विधिविहित रूप (Canonical forms) या अनुनादी रूप (Resonance forms) कहते हैं, होते हैं। वास्तविक संरचना (2) व (3) रूपों का अनुनाद हाइब्रिड होती है।





अम्ल की अपेक्षा कार्बोक्सिलेट ऋणायन की स्थायीकरण ऊर्जा (stabilisation energy) काफी अधिक होती है, क्योंकि कार्बोक्सिलेट ऋणायन को ऊर्जा-युक्त तुल्याक संरचनाओं (3 और 4) का अनुनादी संकर (resonance hybrid) माना जा सकता है जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल दो अतुल्याक संरचनाओं (1 और 2) का संकर माना जाता है।

यदि (3) व (4) रूप सही है तो C=O बन्ध की बंध लम्बाई 1.23 Å (जैसा कि ऐलिहाइड्स में होती है) और C—O बन्ध की बंध लम्बाई 1.43 Å (जैसा कि इथर में होती है) होनी चाहिए। परन्तु यहाँ कार्बन ऑक्सीजन की बंध लम्बाई 1.28 Å आती है जिसमें यह सिद्ध होता है कि कार्बोक्सिलेट आयन की संरचना इन दोनों के बीच की है जिसे हम किसी विशिष्ट संरचना से निरूपित नहीं कर सकते हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



### अम्लता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव—

कार्बोक्सिलिक कार्बन के विकटवर्ती समूहों के प्रभाव का अम्ल सामर्थ्यता (strength) पर विशेष प्रभाव होता है। इसे प्रायः प्रेरक प्रभाव (inductive effect, I प्रभाव) कहते हैं। यदि प्रतिस्थापी अम्ल सामर्थ्यता बढ़ाता है, तो उस प्रभाव को —I प्रभाव कहते हैं और यदि उससे अम्ल की सामर्थ्यता घटती है, तो उसे +I प्रभाव कहते हैं।

इलेक्ट्रॉन अलग करने वाले (electron withdrawing) प्रतिस्थापी समूह ऋण आवेश को फैला देते हैं और ऋणायन को स्थायी कर देते हैं। इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाले (electron releasing) प्रतिस्थापी समूह ऋण आवेश का और बढ़ा देते हैं और ऐसा करने से ऋणायन अस्थायी हो जाता है और अम्लता घट जाती है।

## अम्ल की सामर्थ्यता



(I)

(अम्ल की सामर्थ्यता बढ़ाता है)



(II)

(अम्ल की सामर्थ्यता घटाता है)

(I) में E इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर खींचता है जिससे ऋणायन का स्थायीकरण हो जाता है और अम्ल की सामर्थ्यता बढ़ जाती है ।

(II) में E इलेक्ट्रॉन मुक्त करता है, जिससे ऋणायन अस्थायी हो जाता है और अम्ल दुर्बल हो जाता है । ऐसीटिक अम्ल की सामर्थ्यता की मोनोक्लोरो, डाइक्लोरो और ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्लों की सामर्थ्यताओं से तुलना करो । उनकी अम्ल सामर्थ्यता में निम्न क्रम होता है

ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल > डाइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल > मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल

निम्न सारणी से प्रतिस्थापियों का अम्ल की सामर्थ्यता पर प्रभाव पता लग जाएगा ।

सारणी 163 ऐसीटिक अम्ल व कुछ प्रतिस्थापित  
ऐसीटिक अमलों के वियोजन स्थिरांक

अम्ल	K <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> COOH, ऐसीटिक अम्ल	1.76 × 10 <sup>-5</sup>
ClCH <sub>2</sub> COOH, मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल	1.55 × 10 <sup>-3</sup>
Cl <sub>2</sub> CHCOOH, डाइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल	5.140 × 10 <sup>-2</sup>
Cl <sub>3</sub> CCOOH, ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल	90000 × 10 <sup>-6</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH, प्रोपियनिक अम्ल	1.5 × 10 <sup>-5</sup>

रासायनिक—कार्बोक्सिलिक अम्ल तीन प्रकार की अभिक्रियाएँ दिखाते हैं ।

(अ) कार्बोनिल समूह के निकटवर्ती हाइड्रॉक्सिल समूह की अभिक्रियाएँ—

यद्यपि  $\text{O} \diagup \text{C}-\text{OH}$  समूह में कार्बोनिल समूह लगभग अक्रिय ही रहता है, लेकिन

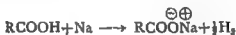
यह अपनी उपस्थिति के कारण  $-\text{OH}$  समूह की सक्रियता बढ़ा देता है।

(1) जल की अभिक्रिया—खनिज अम्लों की तुलना में ये अत्यन्त दुर्बल अम्ल हैं। लेकिन फिर भी अम्लों के विशिष्ट गुण प्रकट करने की दृष्टि में पर्याप्त प्रबल होते हैं। प्रारम्भिक सदस्य जल में विलेय होकर हाइड्रॉनियम ऑपनस देते हैं।



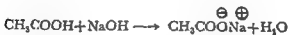
ऐसीटिक अम्ल

(2) प्रबल धनविद्युती धातुओं से अभिक्रिया—इस अभिक्रिया में लवण बनते हैं तथा हाइड्रोजन मुक्त होती है।



ऐसीटिक अम्ल

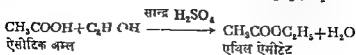
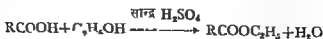
(3) क्षारों से अभिक्रिया—इस अभिक्रिया में जल तथा लवण प्राप्त होते हैं।



ऐसीटिक अम्ल

सोडियम ऐसीटेट

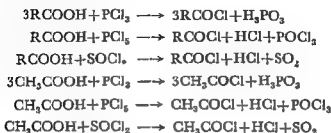
(4) ऐल्कोहॉल्स के साथ अभिक्रिया—यें ऐल्कोहॉल्स के साथ अभिक्रिया कर एस्टर्स बनाते हैं। साधारणतया एस्टरीकरण की गति अत्यन्त मन्द होती है लेकिन उत्प्रेरकों के द्वारा बढ़ जाती है। प्रोटॉनदाता, प्रबल निर्बलीकारक उत्तम उत्प्रेरक होते हैं, जैसे सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  आदि। एस्टरीकरण की अभिक्रियाएँ उत्क्रमणीय होती हैं।



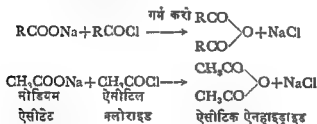
ऐसीटिक अम्ल

एथिल ऐसीटेट

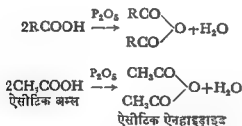
(5) फॉस्फोरस हैलाइड्स व थायोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया—अम्ल  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  तथा थायोनिल क्लोराइड,  $\text{SOCl}_2$  के साथ अभिक्रिया कर सघन एसिड क्लोराइड्स बनाते हैं।



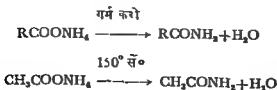
(6) ऐनहाइड्राइड्स का बनाना—(i) जब किसी अम्ल का सोडियम लवण एसिड-क्लोराइड के साथ गरम किया जाता है, तो ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है।



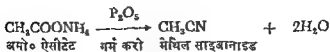
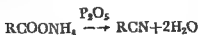
(ii) यदि अम्ल को प्रबल निजलीकारक जैसे  $\text{P}_2\text{O}_5$  आदि से अभिकृत कराया जाए, तो भी ऐनहाइड्राइड्स प्राप्त होते हैं।



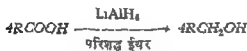
(7) ऐमाइड्स का बनाना—यदि किसी कार्बोक्सिल अम्ल का अमोनियम लवण अधिक दाब व  $150^\circ$  से० पर गरम किया जाए तो ऐमाइड बनता है।



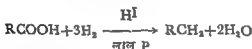
(8) साइबानाइड्स का निर्माण—यदि इन अम्लों के अमोनियम लवणों को  $P_2O_5$  के साथ गरम किया जाए, तो सघन साइबानाइड्स प्राप्त होते हैं।



(9) अपचयन—ऐलिडहाइड्स तथा कीटोन्स की भाँति कार्बोक्सिल समूह का कार्बोनिल ( $>C=O$ ) समूह आसानी से अपचित नहीं किया जा सकता है। फिर भी अपचयन  $LiAlH_4$  द्वारा किया जाए, तो वे अम्ल जिनमें चार या अधिक कार्बन परमाणुओं की शृंखला होती है, प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स में अपचित हो जाते हैं।

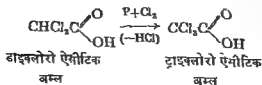
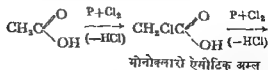


लेकिन यदि अभिक्रिया धीमी मात्रा में नाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में सान्द्र HI के साथ अधिक दाब व ताप पर कराई जाय, तो पैराफिन्स प्राप्त होते हैं।



(ब) ऐल्किल मूलकों से सम्बन्धित अभिक्रियाएँ—

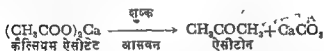
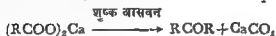
(1) हैलोजेनीकरण—यदि फास्फोरस, आयोडीन आदि उत्प्रेरकों की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्लों की क्लोरीन या ब्रोमीन में अभिक्रिया कराई जाय, तो कार्बन पर उपस्थित सक्रियित (activated) हाइड्रोजन क्रमशः क्लोरीन या ब्रोमीन परमाणुओं से प्रतिस्थापित होकर, मोनो, डाई अथवा ट्राई क्लोरो या ब्रोमो अम्ल बनाते हैं।



इस अभिक्रिया को हेल-वोलार्ड जेलिन्स्की अभिक्रिया (Hell-Volhard Zelinsky reaction) कहते हैं।

(स) आणविक अपघटन से सम्बन्धित अभिक्रियाएँ—

(1) ऐलिडहाइड्स तथा कीटोन्स का बनना—(i) यदि कार्बोक्सिलिक अम्लों के कैल्शियम या बेरियम लवणों (फॉर्मेट्स के अतिरिक्त) का शुष्क आसवन किया जाय, तो कीटोन्स प्राप्त होते हैं।

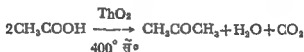


(ii) यदि कार्बोक्सिलिक अम्लों के Ca या Ba लवणों का उचित अनुपात में Ca या Ba फॉर्मेट के साथ शुष्क आसवन किया जाए, तो ऐलिडहाइड्स प्राप्त होते हैं।



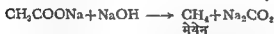
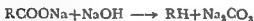
कैल्शियम ऐसीटेट              कैल्शियम फॉर्मेट              ऐमेट-ऐलिडहाइड

फॉर्मिक अम्ल के अतिरिक्त यदि अन्य वसीय अम्लों को  $ThO_2$  (थोरियम ऑक्साइड) युक्त नली से  $400^\circ$  स० पर प्रवाहित किया जाए, तो कीटोन्स प्राप्त होते हैं।

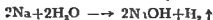
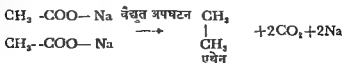


(2) पैराफिन्स का बनना—

(i) यदि अम्लों के  $Na$  या  $K$  लवण सोडा लाईम के साथ तेजी से गर्म किए जाते <sup>३</sup> तो पैराफिन्स बनते हैं।

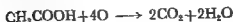


(ii) कोल्बे (Kolbe) की विधि—यदि वसीय अम्लों के  $Na$ ,  $K$  आदि लवणों के सान्द्र विलयन का वैद्युत-अपघटन किया जाए, तो पैराफिन्स उत्पन्न होते हैं।

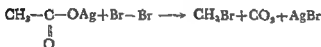
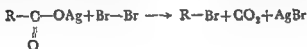




(3) ऑक्सीकरण—फॉर्मिक अम्ल के अतिरिक्त लगभग सभी वसीय अम्ल ऑक्सीकरण-सह (Resistant to Oxidation) होते हैं, लेकिन दीर्घकाल तक प्रबल ऑक्सीकारको के साथ गर्म करने पर जल व  $\text{CO}_2$  बनाते हैं।



(4) ऐल्किल हैलाइड्स का बनना—जब अम्ल के सिल्वर लवण को हैलोजेन के साथ गर्म किया जाता है तो ऐल्किल हैलाइड्स बनते हैं। इस क्रिया को हुन्सडिकर अभिक्रिया (Hunsdiecker Reaction) कहते हैं। इस अभिक्रिया की विशेषता यह है कि इसमें कार्बोक्सीकरण और हैलोजनीकरण साथ-साथ होता है। अभिक्रिया उच्च मज्जात को निम्न मज्जात में बदलने के लिए उपयोगी है।



कार्बोक्सिल समूह का परीक्षण—कार्बनिक यौगिकों में  $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$  समूह की

उपस्थिति निम्नांकित परीक्षणों द्वारा पहचानी जाती है :—

(1) इनका जलीय विलयन नीले लिटमस को लाल कर देता है।

(2) अम्लों के जलीय विलयन में  $\text{NaHCO}_3$  मिलाने पर  $\text{CO}_2$  निकलने के कारण तीव्र बुदबुद होती है।

(3) इन्हें  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  व सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  अम्ल के साथ गर्म करें तो एथिल एस्टर्स की फलों के समान (विशिष्ट—Characteristic) गंध उत्पन्न होती है।

#### व्यक्तिगत-संदर्भ

फॉर्मिक अम्ल, मेथेनॉइक अम्ल (Formic Acid or Methanoic Acid)



सर्वप्रथम यह अम्ल 1670 में लाल चींटियों के आसवन में बनाया गया था। लैटिन भाषा में चींटी को फॉर्माइका (Formica) कहते हैं, जिससे इसका नाम व्युत्पन्न है। चींटियों, शहद की मक्खियों आदि के काटने से जो जलन होती है वह इसीलिए कि त्वचा के अन्दर फॉर्मिक अम्ल प्रवेश कर जाता है। यह चींटियों, इल्ली (Caterpillar), चोड़ की फासों (Pine Needles) आदि में प्राकृतिक रूप से होता

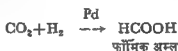
है। मूत्र तथा श्वसन (Respiration) में भी यह अल्पाणु में बनता है। वसीय अम्लों की मजातीय श्रेणी का यह प्रथम सदस्य है।

बनाने की विधियाँ—फॉर्मिक अम्ल निम्नांकित विधियों से बनाया जा सकता है

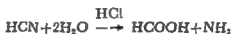
(1) मेथेनॉल या फॉर्मेटिडहाइड के ऑक्सीकरण से—



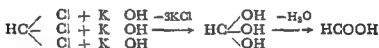
(2) पैलेडियम कज्जल (Palladium Black) की उपस्थिति में  $\text{CO}_2$  के  $\text{H}_2$  द्वारा अपचयन से—



(3) तनु खनिज अम्लों या क्षारों द्वारा हाइड्रोजन साइआनाइड के जल-अपघटन से—

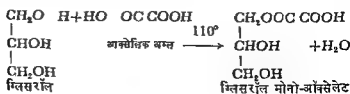


(4) क्लोरोफॉर्म या आयोडोफॉर्म के तनु जलीय या ऐस्कोहॉली क्षारों द्वारा जल-अपघटन से—

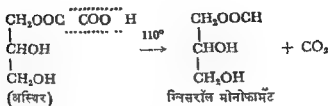


(5) प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला में यह ग्लिसरॉल तथा ऑक्सेलिक अम्ल मिश्रण को  $100-110^\circ$  से० पर गर्म करने से प्राप्त होता है। अभिक्रिया निम्नांकित पदों में होती है—

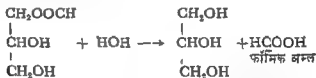
(अ) पहल ग्लिसरॉल व ऑक्सेलिक अम्ल परस्पर क्रिया कर ग्लिसरॉल मोनो-आक्सेलेट बनाते हैं। यह एक एस्टर होता है।



(iv) ग्लिसरॉल मोनो-ऑक्सेलेट  $110^{\circ}$  से० पर अस्थिर होता है, अतः ऐच्छिक रूप से ग्लिसरॉल मोनो-फॉर्मेट (मोनो-फॉर्मिन) तथा  $\text{CO}_2$  में अपघटित हो जाता है।

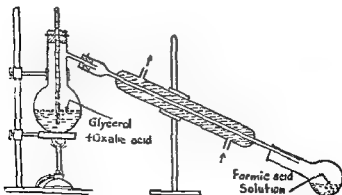


(v) जब  $\text{CO}_2$  निकलना बन्द हो जाता है तब परिणामी विन्यम में ऑक्सेलिक अम्ल,  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  के क्रिस्टल डाले जाते हैं। फलतः, ग्लिसरॉल मोनो-फॉर्मेट का जल-अपघटन (क्रिस्टलन जल द्वारा) हो जाता है तथा ग्लिसरॉल और फॉर्मिक अम्ल प्राप्त होता है।



फॉर्मिक-अम्ल का आसवन कर लेते हैं तथा पुनरुत्पन्न ग्लिसरॉल ऑक्सेलिक अम्ल की नई मात्रा से पुनः अभिक्रिया करता है। इस प्रकार प्रक्रम लगातार चलता रहता है। उपरोक्त अभिक्रिया से स्पष्ट है कि ऑक्सेलिक अम्ल के फॉर्मिक अम्ल तथा  $\text{CO}_2$  में रूपान्तर में ग्लिसरॉल उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।

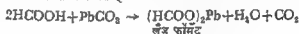
उत्करण-चित्र तथा प्रायोगिक विस्तार नीचे दिए गए हैं—



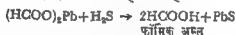
चित्र 161. फॉर्मिक अम्ल बनाना

एक आसवन फ्लास्क में लगभग 40 मिली ग्लिसरॉल तथा 35 ग्राम क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल लेते हैं। यह फ्लास्क चित्र 16-1 में दिखाए अनुसार जोड़िए सघनित्र तथा ग्राही पात्र से सम्बन्धित होता है। आसवन फ्लास्क में एक तापमापी लगा होता है जिसका बल्ब ग्लिसरॉल में डूबा रहता है। फ्लास्क को  $110^{\circ}\text{सें.}$  पर गर्म करते हैं। जब  $\text{CO}_2$  के बुलबुले निकलना कम हो जाएँ तो इसे ठण्डा करके इसमें 35 ग्राम क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल और डाल कर, पुनः गर्म ( $110^{\circ}\text{सें.}$  पर) करते हैं। फॉर्मिक अम्ल और जल का मिश्रण आयुत के रूप में ग्राही पात्र में एकत्रित हो जाता है।

निर्जल (Anhydrous) फॉर्मिक अम्ल—फॉर्मिक अम्ल का क्वथनांक लगभग  $100^{\circ}\text{सें.}$  तथा जल का  $100^{\circ}\text{सें.}$  होता है। अतः, उपरोक्त विधि से प्राप्त फॉर्मिक अम्ल के जलीय मिश्रण को प्रभाजी आसवन से पृथक् नहीं किया जा सकता है। अतः निर्जल फॉर्मिक अम्ल प्राप्त करने के लिए फॉर्मिक अम्ल के जलीय विलयन को लिथार्ज (मुर्दासूख—Litharge) या लैंड कार्बोनेट से उदासीन करके लैंड फॉर्मेट के क्रिस्टल प्राप्त कर लेते हैं।



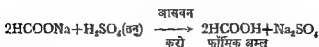
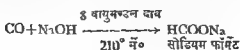
इन क्रिस्टल को मुलाते हैं तथा  $\text{H}_2\text{S}$  के प्रवाह में  $100^{\circ}\text{सें.}$  पर गर्म करते हैं जिससे निर्जल फॉर्मिक अम्ल आसवित हो जाता है।



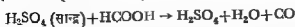
लेकिन इस प्रकार प्राप्त  $\text{HCOOH}$  में अभी भी श्लेषमात्रा में  $\text{H}_2\text{S}$  की अशुद्धि होती है। अतः इसे  $\text{H}_2\text{S}$  की अशुद्धि में मुक्त करने के लिए, घोंघा-मा शुष्क लैंड फॉर्मेट डालकर पुनः आसवित कर लेते हैं। इस प्रकार शुद्ध निर्जल फॉर्मिक अम्ल प्राप्त होता है।

बृहत्मान-निर्माण—फॉर्मिक अम्ल का निर्माण निम्नांकित विधियों से किया जाता है :

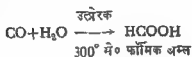
(1) कार्बन मोनॉक्साइड को लगभग 8 वायुमण्डल दाब, तथा  $210^{\circ}\text{सें.}$  पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड पर प्रवाहित करने में सोडियम फॉर्मेट तब बन जाता है, जिसे तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ आमिश्रित करके फॉर्मिक अम्ल प्राप्त कर लेते हैं।



सान्द्र  $H_2SO_4$  फॉर्मिक-अम्ल को  $CO$  तथा जल में अपघटित कर देता है, अतः यह काम में नहीं लिया जाता है।



(2) कार्बन मोनॉक्साइड तथा जल वाष्प का  $250^\circ - 350^\circ$  स० तथा अधिक दाब पर किसी धात्विक-ऑक्साइड (उत्प्रेरक) पर प्रवाहित करने से भी फॉर्मिक अम्ल बन जाता है।



**गुण भौतिक**—यह रंगीन, आग्रेवाग्राही द्रव है। क्वथनांक  $100.8^\circ$  सें० है। इसमें सीखो व उत्तेजक मन्ध होती है। जल में सर्वांशो में विलय है। त्वचा पर यह फफोले कर देता है।

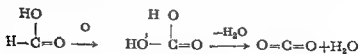
**रासायनिक**—फॉर्मिक अम्ल में कोई ऐलिकल मूलक नहीं है। इस गुण में यह अन्य वनीय अम्लों से भिन्न है जिनमें सबसे ऐलिकल मूलक होते हैं। इस अम्ल में  $-COOH$  समूह अन्य वनीय अम्लों के विपरीत ऐलिकल मूलक के स्थान पर हाइड्रोजन से सलग्नित होता है। इस विलक्षणता के कारण फॉर्मिक अम्ल में 'अम्ल तथा ऐलिहाइड' दोनों की ही मिश्र संरचना होती है।



ऐलिहाइड समूह

कार्बोक्सिल समूह

(1) ऑक्सीकरण—ऐलिहाइडो अभिलाक्षणिक गुण के कारण, यह शीघ्र जल तथा  $CO_2$  में ऑक्सीकृत हो जाता है।

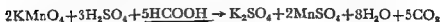


(अस्थिर)

(2) अपचायक के रूप में—ऐलिहाइडो समूह ( $-\text{CHO}$ ) की उपस्थिति के कारण फॉर्मिक अम्ल टोलन अभिक्रमक, तथा अनक भारी धातुओं के लवणों को अपचित कर देता है, अर्थात् मर्क्यूरिक क्लोराइड को मर्क्यूरस क्लोराइड में अपचित कर देता है।



यह  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  आदि ऑक्सीकारकों को भी अपचित कर देता है।

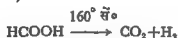


(3) जीवाणुनाशी गुण—फॉर्मैलिडहाइड के समान यह भी प्रबल जीवाणुनाशी है। इसका यह गुण इसमें उपस्थित ऐलिडहाइड समूह के कारण है।

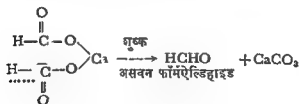
(4) उच्च आयनन नियतांक (High Ionisation Constant)—सजातीय श्रणी के सदस्यों में इसकी अपवादनीय अम्लता (ऐसीटिक अम्ल से 12 गुनी अधिक—देखो सारणी 16.2) का कारण कार्बोक्सिल समूह में केवल एक हाइड्रोजन परमाणु का मलग्न होना (अर्थात् ऐलिफल समूह की अनुपस्थिति) माना जाता है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि जिन अम्लों का वियोजन स्थिरांक 1 से कम होता है, उन्हें दुर्बल अम्ल माना जाता है।

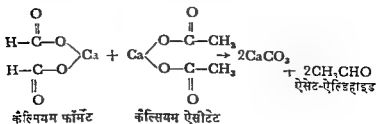
(5) ताप का प्रभाव—बन्ध उपकरण में इसे  $160^\circ$  से. से अधिक गर्म करने पर यह  $\text{CO}_2$  तथा  $\text{H}_2$  में अपघटित हो जाता है। इस प्रकार के अपघटन को, जिसमें  $\text{COOH}$  समूह की  $\text{CO}_2$  वियोजित हो जाती है, विकार्बोक्सिलीकरण (Decarboxylation) कहते हैं।



(6) ऐलिडहाइड्स का निर्माण—यदि कैल्सियम-फॉर्मेट का स्वयं ही अथवा अन्य वसीय अम्लों के कैल्सियम या बेरियम लवणों के साथ मृज्ज आसवन किया जाए, तो सगत ऐलिडहाइड्स उत्पन्न होते हैं।



कैल्सियम फॉर्मेट

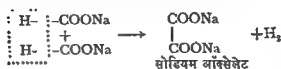


कैल्सियम फॉर्मेट

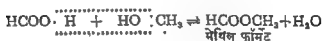
कैल्सियम ऐसीटेट

ऐसेट-ऐलिडहाइड

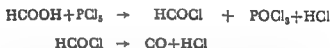
(7) ऐल्कली-ऑक्सेलेट्स का निर्माण—यदि फॉर्मिक अम्ल के Na या K लवणों को  $360^\circ$  से० पर शीघ्रता से गर्म किया जाए, तो Na या K-फॉर्मेट के दो अणुओं में से प्रत्येक में से एक हाइड्रोजन परमाणु वियोजित हो जाता है तथा परिणामस्वरूप सोडियम या पोटेशियम ऑक्सेलेट्स प्राप्त होते हैं।



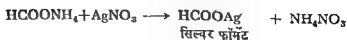
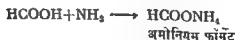
(8) एस्टरीकरण—ऐल्कोहॉल के साथ यह एस्टर्स बनाता है।



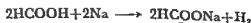
(9)  $\text{PCl}_5$  से अभिक्रिया—यह  $\text{PCl}_5$  से अभिक्रिया कर फॉर्मिल-क्लोराइड बनाता है। लेकिन यह अस्थिर होने के कारण शीघ्र ही CO तथा HCl में अपघटित हो जाता है।



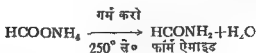
(10) लवणों का बनाना—(अ) यदि फॉर्मिक अम्ल को ऐल्कली हाइड्रॉक्साइड्स या कार्बोनेट्स के साथ उदासीन किया जाए तो ऐल्कली-फॉर्मेट्स प्राप्त होते हैं। सिल्वर लवण बनाने के लिए अमोनिया द्वारा उदासीन विलयन में  $\text{AgNO}_3$  विलयन मिलाया जाता है।



(ब) प्रबल घन-विद्युती धातु जैसे Na आदि फॉर्मिक अम्ल के साथ क्रिया कर लवण-निर्माण के साथ हाइड्रोजन मुक्त करते हैं।



(11) ऐमाइडस का बनना—यदि अमोनियम फॉर्मेट को तेजी से गर्म किया जाए तो यह अणु जल के विलोपन के साथ फॉर्म-ऐमाइड में रूपान्तरित हो जाता है।



उपयोग—फॉर्मिक अम्ल निम्नांकित उपयोगो में काम आता है:—

- (i) छाल से दातो की सफाई में।
- (ii) रबड़ लॉटर (latex) के स्कन्वन (coagulation) तथा पुराने रबड़ के पुनरुत्पादन में।
- (iii) वस्त्रों के रंगने तथा उनकी परिष्कृति में।
- (iv) रेजिंस तथा रक्षण लेपो (protective coatings) के निर्माण में।
- (v) अपचायक के रूप में।
- (vi) पूतिरोधी (antiseptic) के रूप में।
- (vii) गठिया (gout) तथा तन्त्रिका-ज्वन (neuritis) की चिकित्सा के लिए औषधियों में।

परीक्षण (i) ताप का प्रभाव—अकेले को ही गर्म करने पर  $\text{CO}_2$  तथा  $\text{H}_2$  गैसें प्राप्त होती हैं।

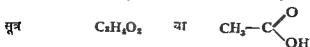
(ii) सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  से क्रिया—परीक्षण नली में यदि इसे सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ गर्म करें, तो कार्बन मोनॉक्साइड गैस (CO) प्राप्त होती है जो कि जलने पर परीक्षण नली के मुह पर नीली ज्वाला के साथ जलती है।

(iii) सिल्वर नाइट्रेट से क्रिया—यदि फॉर्मिक अम्ल या अमोनियम फॉर्मेट में  $\text{AgNO}_3$  का विलयन मिलाया जाता है तो श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है जो गरम करने पर राख जैसा भूरा (grey) हो जाता है।

(iv) फेरिक क्लोराइड की क्रिया—उदासीन फेरिक-क्लोराइड के साथ उदासीन अमोनियम-फॉर्मेट या फॉर्मिक अम्ल का विलयन लाल रंग देता है।

(v) मर्क्यूरिक क्लोराइड से क्रिया—अम्ल या अमोनियम फॉर्मेट  $\text{HgCl}_2$  के साथ श्वेत अवक्षेप देता है। यह अवक्षेप गर्म करने पर काला-भूरा (greyish black) हो जाता है।

ऐसीटिक अम्ल, एथेनॉइक अम्ल (Acetic or Ethanoic Acid)





कार्बोक्सिलिक अम्लों की श्रेणी में यह सर्वाधिक प्रारूपिक (typical) सदस्य है। सिरके का यह मुख्य अम्लीय अवयव है। लैटिन भाषा में सिरके को ऐसीटम (acetum) कहते हैं, इसलिए इस अम्ल को ऐसीटिक-अम्ल कहा जाता है। यह अनेक पौधों के सुगन्ध-तेलों (odouriferous oils) में तथा कवचन के कारण खट्टे पडे हुए फलों के रसों में प्राकृतिक रूप में उपलब्ध होता है।

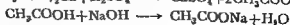
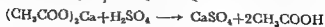
**बनाने की विधियाँ—**पूर्वोक्त वर्णित साधारण विधियों से प्राप्त किया जा सकता है।

**वृक्षमाल निर्माण—**ऐसीटिक अम्ल के व्यापारिक निर्माण के लिए निम्नांकित कुछ मुख्य विधियाँ हैं —

(1) पाइरोलिमिनयस अम्ल से—पाइरोलिमिनयस अम्ल में लगभग 5-8% ऐसीटिक अम्ल होता है। इसके अतिरिक्त इसमें मेथेनॉल तथा ऐसीटोन होता है। पाइरो अम्ल को ताज़ा पानी में आसवित करते हैं तथा वाष्प को गर्म  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (वूधिया चूना) में से प्रवाहित करते हैं। इससे सारे ऐसीटिक अम्ल की वाष्प कैल्सियम ऐसीटेट में बदल जाती है।



वूधिया चूने में यह अविनयेय होता है, अतः छानकर इसे पृथक् कर लेते हैं। टारिय (tarry) द्रव्यों तथा वाष्पशील अशुद्धियों को हटाने के लिए इसे  $250^\circ$  से. पर गर्म करते हैं। ऊष्मा उपचार के उपरान्त शेष को चूने का भूरा ऐसीटेट या कैल्सियम ऐसीटेट कहते हैं। इस चूने के भूरे ऐसीटेट को तब सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की पर्याप्त मात्रा के साथ आसवित किया जाता है। आसुत में लगभग 60-65% ऐसीटिक अम्ल होता है, इसे व्यापारिक ऐसीटिक अम्ल कहते हैं। तदुपरान्त इस अम्ल को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उदासीन करते हैं। इस उदासीन विलयन का वाष्पीकरण करके सोडियम ऐसीटेट के क्रिस्टल्स  $(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  प्राप्त करते हैं। पुनः क्रिस्टलीकरण द्वारा इन्हें शुद्ध कर लेते हैं तथा सगलन (fusion) द्वारा इन्हें निश्चित कर लेते हैं। निर्जल सोडियम ऐसीटेट का सान्द्र गन्धकाम्ल ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) की पर्याप्त मात्रा के साथ, आसवन करने पर लगभग 99% शुद्ध ऐसीटिक अम्ल (ग्रेनल ऐसीटिक एसिड) प्राप्त हो जाता है।



(2) ऐसीटोन द्वारा—जब  $\text{C}_2\text{H}_5$  को  $80^\circ$  से. पर 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  में 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ऊपरक) की उपस्थिति में प्रवाहित करते हैं, तो यह एक अणु जल से



डेग की तली में तनु  $\text{CH}_3\text{COOH}$  एकत्रित हो जाता है। इसे छीलनों पर ठोक उसी प्रकार पुन प्रवाहित करते हैं। इससे अपरिवर्तित एथेनास भी ऐसीटिक अम्ल में स्थान्तरित हो जाता है। लगभग 10-12% सान्द्रता का  $\text{CH}_3\text{COOH}$  प्राप्त करने के लिए इस प्रक्रम में लगभग 8-10 दिन लगते हैं।

यदि इस प्रकार प्राप्त सिरके से ग्लैशल ऐसीटिक अम्ल बनाना हो, तो पहले विधि के अनुसार ही लगभग शुद्ध ऐसाटिक अम्ल बना सकते हैं।

गुण : भौतिक—यह रंगहीन द्रव है, बबघनांक  $118^\circ \text{से}^\circ$  है। इसका अभिलाषणिक तीखी गन्ध होती है, जो सिरके से मिलती जुलती है। विशुद्ध निर्जल ऐसीटिक अम्ल को ग्लैशल-ऐसीटिक अम्ल कहते हैं, यह खाल पर पड़ने पर फटोले कर देता है। जल में सर्वांशो में विलेय है। (ठण्डा होने पर शुद्ध अम्ल  $16.7^\circ \text{से}^\circ$  पर जम जाता है और बर्फ जैसे श्वेत क्रिस्टल्स बनाता है, इसीलिए शुद्ध  $\text{CH}_3\text{COOH}$  को ग्लैशल, अर्थात् हिम के समान, ऐसीटिक अम्ल कहते हैं।)

रासायनिक—मोनो कार्बोक्सिलिक अम्लों द्वारा प्रदर्जित लगभग सभी अभिक्रियाएँ ऐसीटिक अम्ल दिखाता है।

उपयोग—इसके निम्नांकित उपयोग हैं —

- (i) वस्त्रों की रंगाई (dyeing) में।
- (ii) सलुलोस ऐसीटेट के उत्पादन में।
- (iii) अनेक कार्बनिक तथा अकार्बनिक यौगिकों के विलायक के रूप में।
- (iv) सिरके के रूप में यह चटनी तथा मुरब्बे आदि के बनाने में काम में आता है।
- (v) रबड़ क्षीर (latex) के स्कन्दन (coagulation) में।
- (vi) इसके लवण औषधियों में तथा अन्य यौगिक (जैसे ऐसीटोन, एस्टर्स, ऐसेट-एलिक्वाइड) के मश्लेषण में, काम आते हैं।

परीक्षण—(i) यह सिरके जैसी तीखी गन्ध से पहचाना जा सकता है।

(ii) एथिल ऐल्कोहॉल व सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ इसे बर्मे करने पर, एस्टर बनने के कारण, फलों जैसी मोठी गन्ध आती है।

(iii) ऐसाटिक अम्ल के उदासीन विलयन में उदासीन  $\text{FeCl}_3$  की 1-2 बूँदें डालने पर सल रंग उत्पन्न होता है।

(iv) यह फेरिंग विलयन तथा अमोनियामस सिर र नाइट्रेट विलयन (टोनन अभिक्रमक) को अपचित नहीं करता। इस गुण से फार्मिक अम्ल से भिन्न है।

(v) KOH द्वारा उदासीन ऐसीटिक अम्ल को यदि शुष्कता (dryness) तक वाष्पीकृत किया जाय और तब  $As_2O_3$  के साथ गर्म किया जाए तो अत्यन्त आपत्तिजनक दुर्गन्ध आती है यह गन्ध कैकोडिल-ऑक्साइड (cacodyl oxide) बनने के कारण आती है। फॉर्मिक अम्ल यह परीक्षण नहीं देता है।

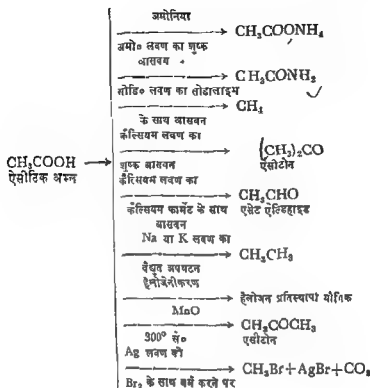
### पुनरावर्त्तन

ऐसीटिक अम्ल बनाने की विधियाँ—

$C_2H_5OH$	ऑक्सीजन $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ अल-अपघटन	}	$CH_3COOH$ ऐसीटिक अम्ल
$CH_3CN$ मेथिल साइनाइड	$HCl$ या $H_2SO_4$ अल-अपघटन		
$CH_3COOC_2H_5$ एथिल ऐसीटेट	(खनिज अम्ल) अल-अपघटन		
$CH_3CCl_3$ ट्राइक्लोरो एथेन	(क्षार) मिलने तक		
$CH_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ मैलोनिक अम्ल	गर्म करो		
$CH_3ONa$ सोडि० मेथाक्साइड	$CO_2$ दाब पर, फिर अल-अपघटन		
$CH_3OH$	$CO$ , 500 वायुमण्डल दाब, $130^\circ-180^\circ$ से०, $BF_3$ उत्प्रेरक		
$CH_3MgI$	$CO_2$ व अल-अपघटन		

ऐसीटिक अम्ल के गुण—

$CH_3COOH$ ऐसीटिक अम्ल	$NaOH$	$CH_3COONa + H_2O$
	$C_2H_5OH + H_2SO_4$	$CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ एथिल ऐसीटेट (एस्टर)
	$PCl_5$ or $SOCl_2$	$CH_3COCl$ (ऐसीटिल क्लोराइड)
	$P_2O_5$	$(CH_3CO)_2O$ ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड



सारणी 16'4. फॉर्मिक अम्ल तथा ऐसीटिक अम्ल में तुलना

अभिक्रियाएं	HCOOH (फॉर्मिक अम्ल)	CH <sub>3</sub> COOH (ऐसीटिक अम्ल)
1. ताप की क्रिया	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> में अपघटित हो जाता है।	स्थिर है, कोई क्रिया नहीं होती है।
2 (अ) टोलन अभिकर्मक के साथ क्रिया (ब) फेलिंग विलयन के साथ क्रिया	टोलन अभिकर्मक को यह अपचित कर देता है। फेलिंग विलयन को भी यह अपचित कर देता है।	कोई क्रिया नहीं होती है। कोई क्रिया नहीं होती है।
3. आग्नेय स्थिरांक	$21.4 \times 10^{-5}$	$1.845 \times 10^{-5}$
4. PCl <sub>5</sub> की अभिक्रिया	अस्थिर HCOCl बनता है जो शीघ्रता से HCl तथा CO में अपघटित हो जाता है।	स्थिर ऐसीटिल क्लोराइड, CH <sub>3</sub> COCl बनता है।
5. Ca या Ba लवणों का शुष्क आसवन	HCHO (ऐल्डिहाइड) बनता है।	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (कीटोन) बनता है।
6 (Cl <sub>2</sub> + P) की क्रिया	कोई क्रिया नहीं होती है।	CCl <sub>3</sub> COOH बनता है।
7 ऐल्कली लवणों (Na लवण) का सोडा लाइम के साथ आसवन	ऐल्कली ऑक्सेलेट्स तथा H <sub>2</sub> प्राप्त होता है।	मेथेन, CH <sub>4</sub> बनती है।
8. एन्टरीकरण	उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में भी एस्टर्स बन जाते हैं।	उत्प्रेरक की उपस्थिति में एस्टर्स बनते हैं।
9. ऑक्सीकरण	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O में शीघ्र ऑक्सीकृत हो जाता है।	यह स्थिर होता है एवं इसका ऑक्सीकरण नहीं होता है।
10. ऐल्कली लवणों का वैद्युत-अपघटन	हाइड्रोजन उत्पन्न होती है।	एथेन बनता है।
11. सान्द्र H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> या अन्य निर्जलीकरकों के साथ अभिक्रिया	CO + H <sub>2</sub> O बनते हैं।	ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड बनता है।

प्रश्न

1. विद्युद फॉर्मिक अम्ल बनाने की प्रयोगशाला विधि का सविस्तार वर्णन कीजिए। यह ऐसीटिक अम्ल से किम प्रकार भिन्न है ?

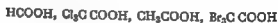
2. क्रिचन द्वारा ऐसीटिक अम्ल किम प्रकार बनाया जाता है ? विद्युद श्लेशल ऐसीटिक अम्ल का नमूना (sample) कैसे प्राप्त करेंगे ?

ऐसेट-ऐमाइड व मेथिल ऐमीन को  $\text{CH}_3\text{COOH}$  से कैसे बनाओगे ?

3. निर्जलीय फॉर्मिक अम्ल कैसे बनाया जाना है ? क्या होता है जबकि यह निम्नलिखित अभिकर्मकों से क्रिया करता है ?

- (i) एथिल ऐल्कोहॉल (ii) लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड  
(iii) फॉर्लिंग विलयन (iv) गन्धक का अम्ल  
(v) फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड ।

4 (अ) निम्न अम्लों को घटती हुई अम्लीय प्रबलता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए :—



(ब) एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल में  $\text{C}=40\%$  तथा  $\text{H}=6.66\%$  है। इसके 0.334 ग्राम सिल्वर लवण ने 0.216 ग्राम चांदी दी। अम्ल का अणु-सूत्र ज्ञात कीजिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

(उत्तर  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

5. सजातीय श्रेणियों के प्रथम सदस्य का व्यवहार साधारणतः उसी श्रेणी के दूसरे सदस्यों से अनेक गुणों में भिन्न होता है।

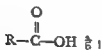
उक्तलिखित कथन को फॉर्मिलिडहाइड और फॉर्मिक अम्ल का उदाहरण लेकर समझाइए।

6 ऐसीटिक अम्ल को शीघ्र सिरका विधि से किस प्रकार बनाओगे ? तीन रासायनिक क्रियाएँ बताइए जिनमें ऐसीटिक अम्ल, फॉर्मिक अम्ल से भिन्न है।

ऐसीटिक अम्ल को फॉर्मिक अम्ल में किस प्रकार बदलोगे ?

7 (अ) क्यों होता है ? समझाइए—

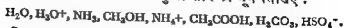
(i) कार्बोक्सिलिक अम्ल ऑक्सिम नहीं बनाता है यद्यपि उसकी संरचना



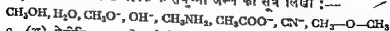
(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1976)

(ii) ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा फॉर्मिक अम्ल अधिक प्रबल है।

(ब) निम्न अम्लों में से प्रत्येक के संयुग्मी धार का सूत्र लिखिए :



(स) निम्न धारों में से प्रत्येक के संयुग्मी अम्ल का सूत्र लिखो :—



8. (अ) ऐसीटिक अम्ल के औद्योगिक निर्माण पर एक संक्षिप्त टिप्पणी लिखो।

(ब) ऐसीटिक अम्ल से निम्न किस प्रकार बनाइयेगा :—

(i) एथेन (ii) ऐमेट-ऐमाइड (iii) मेथिल ऐमीन

(यू०पी० इन्टर, 1974)

9 (ब) ऐसीटिक अम्ल से निम्नलिखित कैसे प्राप्त करोगे —

(i) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

(ii) मेथेन

(iii) ऐसीटोन

(उदयपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

(ब) एक कार्बनिक यौगिक का आणविक सूत्र  $C_3H_6O_2$  है। इसके सब सम्भावित समावयवियों के नाम आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति के अनुसार लिखिए। यह समावयवी किस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं ?

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

10 (अ) निम्न अम्लों को उनकी सामर्थ्यता के अवरोही क्रम में व्यवस्थित करो —

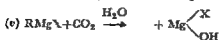
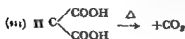
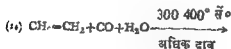
मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल, ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल, प्रोपिऑनिक अम्ल।

(ब) कार्बोक्सिलिक अम्ल न तो ऑक्सिड्स बनाते हैं और न ही कार्बोनिल मूलक के और गुण दिखाते हैं यद्यपि उनका सरचनात्मक सूत्र  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$  है। क्यों ?

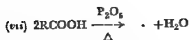
(राज० पी०एम०टी०, 1975, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(स) आप कैसे बताएंगे कि  $CH_3COOH$  अम्लीय है, जबकि  $CH_3CH_2OH$  उदासीन है।

11 निम्न अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए —

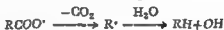






[उत्तर (i)  $CH_3COOH$  (ii)  $CH_3CH_2COOH$  (iii)  $CH_3COOH$  (iv)  $C_2H_5OH$   
(v)  $RCOOH$  (vi)  $CH_3COCl$  (vii)  $RCH_2OH$ .]

12. वर्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से बताओ कि कोल्बे संश्लेषण में हाइड्रोकार्बन  $RH$  निम्न अभिक्रिया द्वारा क्यों नहीं बनते



[सकेत—वाष्पीय फेज में अभिक्रिया  $R\cdot + H_2O \rightarrow RH + OH$  की  $\Delta H$  गणना द्वारा  $+11.2$  कि० कैलोरी आती है, अतः अभिक्रिया संभव नहीं होगी।]

13. (अ) ऐसीटिक अम्ल बनाने की औद्योगिक विधि का संक्षिप्त वर्णन कीजिए।

(ब) ऐसीटिक अम्ल का निम्न में किस प्रकार परिवर्तन किया जाता है—

(i) ऐसीटोन (ii) ऐसेटामाइड (iii) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (iv) ऐसीटिल क्लोराइड।

रासायनिक समीकरण दीजिए।

(राज० पी०एम०टी० 1972)

14 (अ) कारण देकर समझाइए :—

(i) फार्मिक अम्ल टोलन अभिकर्मक का अपचयन कर देता है जब कि ऐसीटिक अम्ल नहीं करता।

(ii) ऐसीटिक अम्ल फार्मिक अम्ल से दुर्बल होता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1977 ; राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(ब) फार्मिक अम्ल तथा ऐसीटिक अम्ल के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

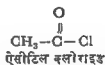
(स) समीकरण के साथ समझाइए कि आक्सेलिक अम्ल से फार्मिक अम्ल किस प्रकार प्राप्त करेंगे।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

## मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न (Derivatives of Monocarboxylic Acids)

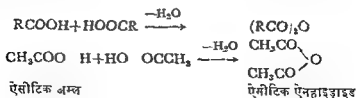
कार्बोक्सिलिक अम्लों के चार मुख्य व्युत्पन्न (derivatives) होते हैं और वे निम्न हैं

(अ) अम्ल क्लोराइड (Acid Chlorides) — ये वसीय अम्ल के कार्बोक्सिल मूलक के हाइड्रॉक्सिल ( $-\text{OH}$ ) वर्ग को क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित करने से प्राप्त होते हैं। जैसे,



इसी श्रेणी के प्रथम सदस्य, फॉर्मिल क्लोराइड ( $\text{HCOCl}$ ) का अस्तित्व यद्यपि अल्प ताप ( $-80^\circ$  से०) पर माना जाता है परन्तु साधारण ताप पर अस्थायी होने के कारण विद्युत (isolate) नहीं किया जा सका है। इस श्रेणी का सामान्य सूत्र  $\text{RCOCl}$  है।

(ब) अम्ल ऐनहाइड्राइड (Acid Anhydrides) — इनकी प्राप्ति, किसी वसीय अम्ल के दो अणुओं में से एक अणु जल निकाल देने पर होती है। जैसे ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड,  $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ । फॉर्मिक अम्ल, ऐनहाइड्राइड नहीं बनाता है।



(स) अम्ल ऐमाइड (Acid Amides) — वसीय अम्लों के कार्बोक्सिल मूलक के  $-\text{OH}$  वर्ग का जब ऐमीनो ( $-\text{NH}_2$ ) वर्ग द्वारा प्रतिस्थापन होता है

तब अम्ल ऐमाइड बनते हैं। जैसे, ऐसेट-ऐमाइड,  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ । इस श्रेणी का सामान्य सूत्र  $\text{RCONH}_2$  होता है।

(द) एस्टर (Esters)—जब किसी अम्ल के कार्बोक्सिलिक मूलक में उपस्थित  $-\text{OH}$  वर्ग का हाइड्रोजन परमाणु ऐल्किल मूलक द्वारा प्रतिस्थापित होता है तो एस्टर बनते हैं। जैसे, मेथिल ऐसीटेट,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  और एथिल ऐसीटेट,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ । इस श्रेणी का सामान्य सूत्र  $\text{RCOOR}'$  है, जहाँ R और R' ऐल्किल समूह होते हैं जो समान भी हो सकते हैं और असमान भी।

ऐसिड व्युत्पन्नों का रसायन—कार्बोनिल समूह का प्रभाव

कार्बोक्सिलिक अम्लों और उनके व्युत्पन्नो में न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन होता है।



जहाँ  $\text{Y} = -\text{OH}, -\text{Cl}, -\text{OOCR}, -\text{NH}_2$  or  $-\text{OR}'$ ।

कार्बोनिल समूह होने के कारण ऐसिल यौगिक (अम्ल व्युत्पन्न) तदनु रूप ऐल्किल यौगिकों की अपेक्षा अधिक अभिक्रिया क्षमता रखते हैं। यथा,

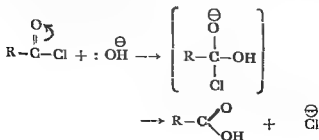
$\text{RCOCl}$ ,  $\text{RCl}$  से अधिक क्रियाशील है।

$\text{RCONH}_2$ ,  $\text{RNH}_2$  में अधिक क्रियाशील है।

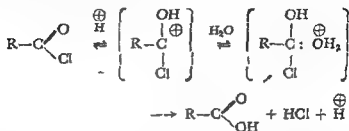
$\text{RCOOR}'$  (एस्टर),  $\text{ROR}'$  (ईथर) से अधिक क्रियाशील है।

$\text{C}=\text{O}$  समूह में  $\pi$ -बन्ध होने के कारण गतिशील  $\pi$ -इलेक्ट्रॉन होते हैं। ऑक्सीजन कार्बन की अपेक्षा अधिक ऋण-विद्युती होने के कारण इन गतिशील इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित कर लेती है, जिससे कार्बन पर अवशिष्ट धन आवेश आ जाता है और यह न्यूक्लिओफिलिक आक्रमण के लिए अधिक उपयुक्त हो जाता है। यहाँ हम ऐसिड क्लोराइड का उदाहरण लेकर क्रियाविधि समझाएंगे।

जब ऐसिड क्लोराइड का क्षारीय माध्यम में जल-अपघटन (hydrolysis) करते हैं तो क्रिया इस प्रकार होती है -



अम्ल की उपस्थिति में क्रिया दूसरे प्रकार से चलती है। इसमें ऐसिड का प्रोटॉन कार्बोनिल समूह की ऑक्सीजन से जुड़ जाता है, जिसके फलस्वरूप कार्बोनिल कार्बन अब ओर भी इलेक्ट्रॉन-न्यून हो जाता है और इस पर न्यूक्लियोफिलिक आक्रमण अब सुगमता से हो सकता है।



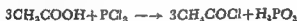
उपरोक्त अभिक्रियाओं से अब स्पष्ट हो जाएगा कि ऐसिड व्युत्पत्तियों का जल-अपघटन क्षारीय या अम्लीय माध्यम में क्यों सुगमता से हो जाता है जबकि उदासीन माध्यम में नहीं।

ऐसिड ऐनहाइड्राइड और ऐसिड ऐमाइडों की अभिक्रियाएँ भी ऐसिड क्लोराइड की अभिक्रियाओं की भाँति समझाई जा सकती हैं।

यहाँ पर प्रत्येक वर्ग के कुछ प्रमुख सदस्यों का वर्णन संक्षेप में किया जाएगा।

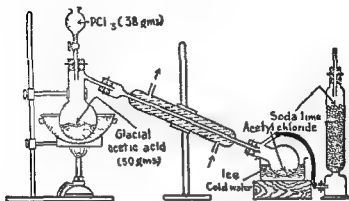
**ऐसीटिल क्लोराइड (Acetyl chloride),  $\text{CH}_3\text{COCl}$**

**बनाने की विधियाँ—**(1) ऐसीटिक अम्ल को जब फॉस्फोरस ट्राइ या पेन्टा क्लोराइड या थायोनिल क्लोराइड ( $\text{SOCl}_2$ ) के साथ गर्म किया जाता है, तो ऐसीटिल क्लोराइड बनता है।



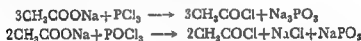
एक आसवन प्लास्क, जिसमें बिन्दु कीप, संचनित्र तथा ग्राही लगे रहते हैं, में 50 ग्राम ऐसीटिक अम्ल लिया जाता है (देखो चित्र 17'1) ग्राही के साथ लगे पाश्चें नली सोडा साइम टावर से जुड़ी रहती है जो HCl गैस तथा वायुमण्डलीय नमी को शोषित करता है। अब, प्लास्क में फॉस्फोरस-ट्राइक्लोराइड (38 ग्राम) बिन्दु कीप द्वारा धीरे-धीरे मिलाते हैं। पूरा मिला चुकने के बाद प्लास्क को  $40-50^\circ$  सें० पर तब तक गर्म करते हैं जब तक कि HCl गैस निकलना बन्द न हो जाए। अब मिश्रण का आसवन किया जाता है और  $50^\circ-54^\circ$  सें० पर प्राप्त

आमृत को बर्फ के जल में रखे ग्राही में एकत्रित कर लेते हैं। ऐसीटिल क्लोराइड का शोधन बार-बार प्रभाजी आसवन द्वारा किया जाता है।



चित्र 171 ऐसीटिल क्लोराइड का बनाना

(2) ऐसीटिल क्लोराइड, सोडियम ऐसीटेट को फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड या फास्फोरस ऑक्सीक्लोराइड के साथ आसवन करने से भी मिलता है।



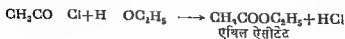
औद्योगिक पैमाने पर ऐसीटिल क्लोराइड बनाने के लिए उपयुक्त विधि का ही प्रयोग किया जाता है, क्योंकि सोडियम ऐसीटेट, ऐसीटिक अम्ल से सस्ता है।

**गुण भौतिक**—ऐसीटिल क्लोराइड रंगहीन, तम वायु में धूम देने वाला, तीक्ष्ण गंध युक्त द्रव है। इसका घनत्व  $52^\circ$  से. और आपेक्षिक घनत्व 1.13 है। ईथर तथा क्लोरोफॉर्म में विलेयशील है।

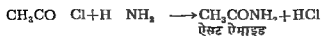
**रासायनिक** (1) जल-अपघटन—ऐसीटिल क्लोराइड का जल-अपघटन जल द्वारा शीघ्र हो जाता है और इस प्रकार ऐसीटिक अम्ल तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल बनते हैं। क्रियाविधि पहले ही दी जा चुकी है।



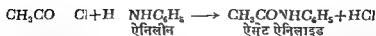
(2) ऐसीटिलीकरण (Acetylation)—(अ) ऐल्कोहॉल तथा फिनोल के साथ एंस्टर बनाता है। इस तरह ऐसीटिक क्लोराइड एथिल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया करके एथिल ऐसीटेट बनाता है।



(ब) यह अमोनिया तथा ऐमीनो यौगिकों के साथ अभिक्रिया करके एमाइड तथा प्रतिस्थापित एमाइड्स (substituted amides) बनाता है।



ऐसट ऐमोइड  
अमोनिया

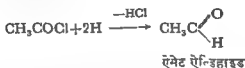


ऐनिलीन

ऐसट ऐनिलोइड

तृतीयक ऐमोन (tertiary amines) के साथ कोई अभिक्रिया नहीं होती है ।

(3) अपचयन—सोडियम अमलगम तथा नम ईथर के साथ अपचयन करने से यह ऐसट ऐलिडहाइड बनाना है (रोजेनमुण्ड अभिक्रिया) ।



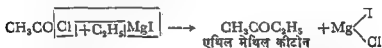
ऐसट ऐलिडहाइड

(4) अम्ल ऐनहाइड्राइडो का बनाना—इसको सोडियम ऐसीटेट के साथ गम करने पर ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है ।



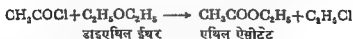
ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

(5) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया—जब एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड (ग्रीन्यार अभिकर्मक) ऐसीटिल क्लोराइड के आधिक्य के साथ अभिक्रिया करता है, तो एथिल मेथिल कीटोन बनता है ।



एथिल मेथिल कीटोन

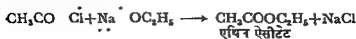
(6) ईथर के साथ अभिक्रिया—जिन्क क्लोराइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में ईथर के साथ अभिक्रिया करके यह एस्टर बनाता है ।



डाइएथिल ईथर

एथिल ऐसीटेट

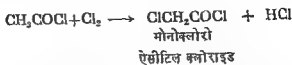
(7) ऐल्कोक्साइड से अभिक्रिया—ऐसीटिल क्लोराइड, ऐल्कोक्साइड से अभिक्रिया करके एस्टर बनाता है ।



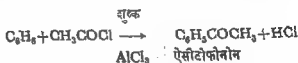
एथिल ऐसीटेट

सोडियम एथॉक्साइड

(8) क्लोरीन से अभिक्रिया—क्लोरीन के साथ ऐसीटिल क्लोराइड की अभिक्रिया में ऐल्किल मूलक का हाइड्रोजन, क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।



(9) बेन्जोन के साथ अभिक्रिया—सूक्ष्म ऐलुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में यह बेन्जोन से अभिक्रिया करके ऐसीटोफीनोन बनाता है। इसे फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया कहते हैं।



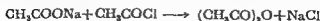
उपयोग—(1) ऐसीटिलीकरण में—ऐसीटिल क्लोराइड का मुख्य उपयोग उन यौगिकों में ऐसीटिल मूलक प्रवेश कराने के लिए होता है जिनमें सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु होते हैं।

(2) हाइड्रॉक्सिल तथा ऐमीनो मूलकों की उपस्थिति तथा उनकी संख्या ज्ञात करने में काम आता है।

ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (Acetic anhydride)



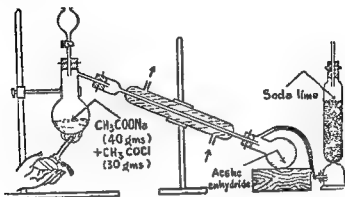
बनाने की विधिया—(1) प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला में ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड निर्जल सोडियम ऐसीटेट तथा ऐसीटिल क्लोराइड की अभिक्रिया द्वारा बनाते हैं और इस तरह इसकी प्राप्ति 80 प्रतिशत तक होती है।



चित्र 17.2 के अनुसार एक आसवन फ्लास्क में, जिसमें बिन्दुकीप, सघनित्र तथा ग्राही लगा रहता है, 40 ग्राम निर्जल सोडियम ऐसीटेट रखा रहता है। वायु-मण्डलीय नमी के प्रवेश को रोकने के लिए ग्राही एक पार्श्व नली द्वारा सोडा-लाइम टावर से जोड़ दी जाती है। 30 ग्राम ऐसीटिल क्लोराइड धीरे-धीरे बिन्दु कीप द्वारा मिलाया जाता है। पूरा ऐसीटिल क्लोराइड मिला चुकने के बाद बिन्दु कीप हटा दिया जाता है और मिश्रण का विडोलन करने के बाद आसवन किया जाता

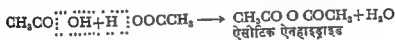
मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न

है।  $135^{\circ}$ – $140^{\circ}$  स० के बीच ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का आसवन हो जाता है। शोधन के लिए इसका पुनः आसवन कर लिया जाता है।



चित्र 17.2. ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का बनाना

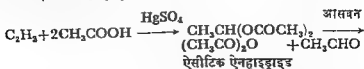
(2) यह ऐसीटिक अम्ल को फॉस्फोरस पेंटाऑक्साइड ( $P_2O_5$ ) या अन्य किसी निर्जलीकारक के साथ गर्म करने से भी प्राप्त होता है परन्तु लब्धि (yield) न्यून होती है।



(3) औद्योगिक उत्पादन—(अ) औद्योगिक पैमाने पर इसका उत्पादन सोडियम ऐसीटेट तथा सल्फर डाइक्लोराइड के मिश्रण में क्लोरिन प्रवाहित करके, आसवन द्वारा किया जाता है।



(ब) मरक्यूरिक सल्फेट (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में ग्लैसल ऐसीटिक अम्ल में ऐसीटिलीन प्रवाहित करने से एथिलिडीन ऐसीटेट बनता है। एथिलिडीन ऐसीटेट के आसवन से ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है।

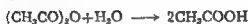


गुण : भौतिक—ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड रगहीन, सघूम तीक्ष्ण गंध वाला द्रव है जिसका क्वथनांक  $139.5^{\circ}$  सें० है। जल में कम विलेय है परन्तु बेन्जीन और ईथर में पूर्ण रूप से विलेय है।  $20^{\circ}$  सें० पर इसका आपेक्षिक घनत्व 1.08 है।



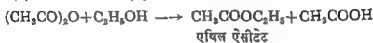
**रासायनिक**—यह ऐसीटिल क्लोराइड की भांति ही अभिक्रिया करता है। परन्तु इसकी अभिक्रियाएँ ऐसीटिल क्लोराइड की अपेक्षा धीमी होती हैं। यहाँ इनका आधा अणु ही ऐमोटिलीकरण के उपयोग में आता है और शेष आधा अणु ऐसीटिक अम्ल में परिवर्तित हो जाता है।

(1) जल-अपघटन—यह जल के साथ धीमे-धीमे अभिक्रिया करके ऐसीटिक अम्ल बनाता है।

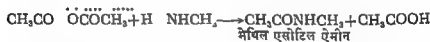
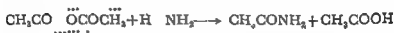


क्षार के साथ जल-अपघटन शीघ्र हो जाता है। अभिक्रिया की क्रियाविधि वैसी ही होती है जैसी कि ऐसीटिल क्लोराइड में।

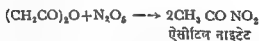
(2) ऐसीटिलीकरण—(अ) ऐल्कोहॉलों के साथ यह एस्टर बनाता है।



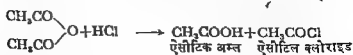
(ब) अमोनिया तथा ऐमीन्स से अभिक्रिया करके यह ऐन्टैमाइड और प्रतिस्थापित ऐमाइड बनाता है। तृतीयक ऐमीन से कोई अभिक्रिया नहीं होती है।



(3)  $\text{N}_2\text{O}_5$  के साथ अभिक्रिया—नाइट्रोजन पेन्टाऑक्साइड के साथ अभिक्रिया करके यह ऐसीटिल नाइट्रेट बनाता है।

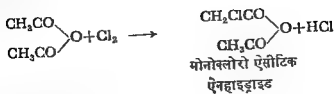


(4) शुष्क  $\text{HCl}$  गैस से अभिक्रिया—ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड, शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैस से अभिक्रिया करके ऐसीटिल क्लोराइड बनाता है।



(5) हैलोजेनीकरण—क्लोरीन से क्रिया करके ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के ऐन्किल मूलक का हाइड्रोजन, क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित होकर मोनोहैलोजेन प्रतिस्थापित व्युत्पन्न बनाता है।

मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न



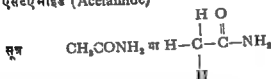
उपयोग—(1) यह ऐसीटिल क्लोराइड की भाँति कार्बनिक यौगिकों में -OH तथा -NH<sub>2</sub> मूलकों के परीक्षण व परिमाणन में काम आता है।

(2) ऐसीटिलीकरण के काम आता है।

(3) रूग और सेलुलोज से कृत्रिम रेशम के निर्माण में काम आता है।

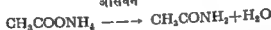
(4) ऐस्पिरिन और ऐसेट-ऐनिनाइड के उत्पादन में काम आता है।

ऐसेटऐमाइड (Acetamide)

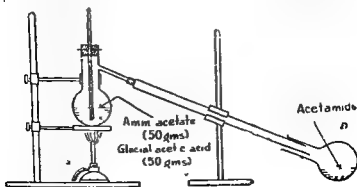


बनाने की विधि—(1) प्रयोगशाला विधि—ऐसेट ऐमाइड, अमोनियम ऐसीटेट का आसवन करने से प्राप्त होता है। चूँकि अमोनियम ऐसीटेट गर्म करने पर वियोजित (dissociate) हो जाता है, अतः प्रयोग में कुछ मुक्त ऐसीटिक अम्ल को लेना उत्तम रहता है।

आसवन



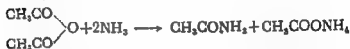
एक फ्लास्क में लगभग बराबर मात्रा (50 ग्राम) में अमोनियम ऐसीटेट तथा ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल का मिश्रण लेते हैं। फ्लास्क में एक लम्बा और सीधा बामु



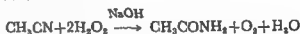
चित्र 17.3. प्रयोगशाला में ऐसेट ऐमाइड बनाना

सघनित लगाने देते हैं, जो ग्राही से जुड़ा रहता है। अब प्लास्क को लगभग चार घंटे तक  $215^{\circ}$  से० पर गर्म किया जाता है और इस तरह ऐसेट-ऐमाइड आसृत हो जाता है। ग्राही को ठंडा करने पर ऐसेट-ऐमाइड के क्रिस्टल आ जाते हैं। पुनः क्रिस्टलन द्वारा इसे शुद्ध कर लिया जाता है।

(2) ऐसीटिल क्लोराइड, ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड अथवा एथिल ऐसीटेट पर अमोनिया की क्रिया से—



(3) क्षारीय हाइड्रोजन परॉक्साइड की उपस्थिति में मेथिल साइबानाइड का आंशिक जल-अपघटन करने से—



गुण भौतिक—ऐसेट-ऐमाइड रंगहीन क्रिस्टलीय पदार्थ है। इसका गलनांक  $82^{\circ}$  से० और न्वर्धनांक  $222^{\circ}$  से० है। यह जल तथा ऐल्कोहॉल में आसानी से घुल जाता है। शुद्ध अवस्था में हममें कोई गन्ध नहीं आती, किन्तु अशुद्ध अवस्था में चूहे की सी गन्ध आती है।

रासायनिक—ऐसेट-ऐमाइड ऐमींस की तरह क्षारीय गुण नहीं रखता, इसका कारण प्रायः यह है कि इसके अणु में एक ऐसीटिल मूलक जुड़ा रहता है। यह एक उभयधर्मी (amphoteric) यौगिक है, अतः सामान्य  $\text{HCl}$  के साथ ऐसेट-ऐमाइड हाइड्रोजनलॉराइड तथा मर्करी के साथ मर्करी ऐसेट-ऐमाइड बनाता है।



मर्करी ऐसेटऐमाइड

इसी प्रकार से चादी, जिंक तथा सोडियम आदि धातुओं के साथ लवण बनते हैं।

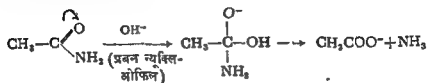
अन्य मुख्य अभिक्रियाएँ निम्न हैं—

(1) जल-अपघटन—ऐसेट-ऐमाइड का जल-अपघटन जल में मद गति से, अम्लों के साथ तेजी से तथा क्षारों के साथ सबसे तेज गति से ऐसीटिक अम्ल तथा अमोनिया में हो जाता है।

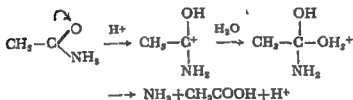


जैसा अध्याय के प्रारम्भ में ऐसिड क्लोराइड का उदाहरण लेकर समझाया है, उसी प्रकार ऐसेट-ऐमाइड के जल-अपघटन की क्षारीय एवं अम्लीय माध्यमों में क्रियाविधियाँ निम्न प्रकार हैं

क्षारीय माध्यम में—

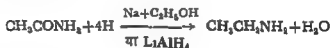


अम्लीय माध्यम में—

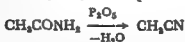


ऐमीन्स इस तरह का गुण नहीं रखते जैसा कि अध्याय के आरम्भ में भी बताया जा चुका है।

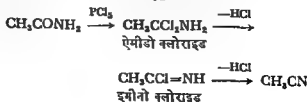
(2) अपचयन—यह सोडियम और एथिल ऐस्कोहाल या  $\text{LiAlH}_4$  द्वारा अपचित होकर एथिल ऐमीन बनाता है।



(3) निर्जलीकरण— $\text{P}_2\text{O}_5$  के साथ गर्म करने पर ऐसेट-ऐमाइड एक अणु जल निकालकर मेथिल साइबानाइड बनाता है।

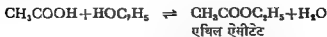


(4)  $\text{PCl}_5$  के साथ अभिक्रिया— $\text{PCl}_5$  की क्रिया में मेथिल साइबानाइड ही बनता है, परन्तु इस क्रिया में दो मध्यवर्ती यौगिक [ऐमीडो क्लोराइड और इमिनो क्लोराइड (amido and imino chlorides)] भी बनते हैं।





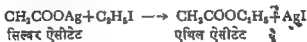
(अ) अभिक्रिया मन्द गति से होती है और (ब) अभिक्रिया उत्क्रमणीय है।



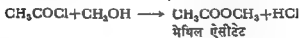
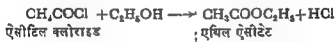
उपर्युक्त क्रिया में बना जल फिर एथिल ऐसीटेट से अभिक्रिया करके एथिल ऐल्कोहॉल तथा अम्ल बनाता है। इस प्रकार एक संतुलन बन जाता है जबकि अग्र अभिक्रिया (forward reaction) की गति प्रतीप अभिक्रिया (backward reaction) की गति के समान हो जाती है। अग्र अभिक्रिया को एस्टरीकरण तथा प्रतीप अभिक्रिया को जल-अपघटन या साबुनीकरण (saponification) कहते हैं।

प्रयोग करते समय एक उचित निर्जलीकारक का उपयोग, क्रिया के फल-स्वरूप निकले हुए जल को शोषित करने के लिए किया जाता है। इस तरह अग्र अभिक्रिया की गति बढ़ जाती है।

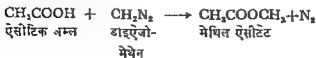
(2) वसीय अम्लों के रजत लवण तथा ऐल्किल आयोडाइड को मिलाकर गर्म करने से भी एस्टर बनते हैं।



(3) अम्ल क्लोराइड या अम्ल ऐनहाइड्राइड की ऐल्कोहॉल के साथ क्रिया कराने पर एस्टर बनते हैं।



(4) किसी अम्ल पर डाइऐजो-मेथेन के द्वितीय विलयन की क्रिया से मेथिल एस्टर बनाये जा सकते हैं।

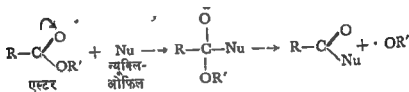


(5) डाइमेथिल सल्फेट और अम्लों के क्षारीय लवणों के साथ क्रिया करने पर उनके मेथिल एस्टर बनाये जाते हैं।



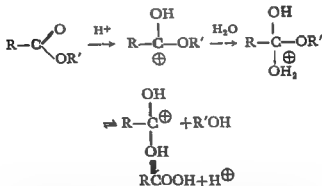
**सामान्य गुण :** भौतिक—ये रंगहीन, रोचक गन्ध वाले द्रव हैं। मेथिल ऐसीटेट का क्वथनांक  $57.5^{\circ}$  सें० तथा एथिल ऐसीटेट का  $77.5^{\circ}$  सें० है। ये जल में कम तथा कार्बनिक विलायकों में बहुत मिश्रणीय हैं। ये भाप के साथ वाष्पशील हैं।

**रासायनिक**—जैसा अन्य अम्ल व्युत्पन्नो की अभिक्रियाओं के विषय में बताया गया है ठीक उसी प्रकार एस्टर्स भी न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दिखाते हैं। इनमें न्यूक्लियोफिल उदाहरणार्थ  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}'$  या  $\text{NH}_3$  आदि पहले इलेक्ट्रॉन न्यून (electron deficient) कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करता है और फिर  $-\text{OR}'$  समूह का प्रतिस्थापन हो जाता है।



जहाँ  $\text{Nu} = \text{OH}^-$ ,  $\text{OR}'$  या  $\text{NH}_3$  आदि।

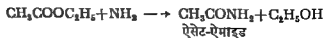
अम्लीय माध्यम में एस्टर का जल-अपघटन इस प्रकार होता है :



(1) **जल-अपघटन**—जल, क्षार तथा कार्बनिक खनिज अम्ल के साथ उबालने से एस्टर का जल अपघटन हो जाता है तथा संगत (corresponding) अम्ल तथा ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।



(2) **अमोनिया के साथ अभिक्रिया-ऐमीनो अपघटन (Ammonolysis)**—ये अमोनिया के साथ ऐमाइड बनाता है और इस विधि को ऐमीनो अपघटन कहते हैं।



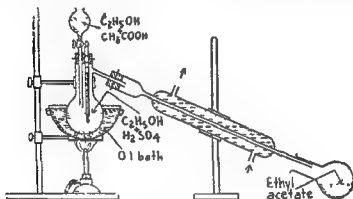




बनाने की विधि—प्रयोगशाला में यह ग्लेशल ऐसीटिक अम्ल तथा एथिल ऐल्कोहॉल को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में गर्म करने से प्राप्त होता है।



चित्रानुसार आसवन फ्लास्क में 50 मिली एथिल ऐल्कोहॉल और 50 मिली सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  लिया जाता है। विन्दुकीप में एथिल ऐल्कोहॉल तथा ग्लेशल ऐसीटिक



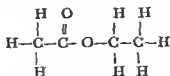
चित्र 17 4. एथिल ऐसीटेट का बनाना

अम्ल की समान मात्रा का मिश्रण लेते हैं। तेल ऊष्मक पर फ्लास्क का  $140^\circ \text{C}$  तक गर्म किया जाता है और विन्दुकीप में रखें मिश्रण को उसी गति से फ्लास्क में डालते हैं जिस गति से एथिल ऐसीटेट आसुत होता रहता है। एथिल ऐसीटेट के साथ ऐल्कोहॉल, ऐसीटिक अम्ल, जल, ईथर तथा सल्फ्यूरिक अम्ल अपद्रव्य के रूप में थोड़ी मात्रा में मिल रहे हैं। इन्हें दूर करने के लिए आसुत को सोडियम कार्बोनेट के सान्द्र विलयन के साथ हिलाकर रख देते हैं। द्रव की दो तह बन जाती हैं। नीचे की तह में अम्लीय अपद्रव्य रह जाते हैं। ऊपर की तह को पृथक् कर इसमें सोडियम क्लोराइड या कैल्शियम क्लोराइड मिलाते हैं जिससे ऐल्कोहॉल पृथक् हो जाता है। अब एथिल ऐसीटेट को निर्जल  $\text{CaCl}_2$  डालकर आसवन करते हैं।  $75^\circ$  से  $79^\circ \text{C}$  के बीच आसुत होने वाला द्रव शुद्ध एथिल ऐसीटेट होता है।

**गुण भौतिक**—एथिल ऐसीटेट रंगहीन, फलों जैसी विशिष्ट गंध वाला द्रव है जिसका वृथनांक  $77.5^\circ \text{C}$  है। यह जल में हल्का है, और उसमें बहुत कम विलेय है, परंतु ऐल्कोहॉल तथा ईथर में पूर्ण विलेय है।

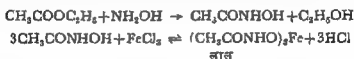
**रासायनिक**—इसके रासायनिक गुण उन्हीं तरह के होने हैं जैसे कि पहले बताये जा चुके हैं।

संरचना सूत्र—चूँकि एथिल ऐसीटेट, एथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐमीटिक अम्ल दोनों का व्युत्पन्न है, अतः इसका संरचना सूत्र निम्न रूप से दिया जा सकता है —



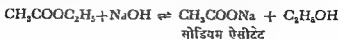
उपयोग—इसका उपयोग विलयन के रूप में तथा कृत्रिम इत्र बनाने के लिए होता है। कुछ त्वचा रोगों के उपचार के लिए भी यह प्रयोग में आता है।

एस्टर वर्ग का परीक्षण (फाइल परीक्षण—Feigl Test)—एक बूँद एस्टर तथा 0.5 मिली हाइड्रोक्विल-ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड का मेथिल ऐल्कोहॉल में नॉर्मल विलयन और 0.5 मिली कॉस्टिक पोटाश का मेथिल ऐल्कोहॉल में विलयन को गर्म कर उबालते हैं। ठण्ढा करके फिर उसे 2N HCl से अम्लीय करते हैं। फिर एक बूँद फेरिक क्लोराइड मिलाते हैं जिससे बैंगनी लाल रंग पैदा हो जाता है।



एस्टरो की समावयवता—एस्टरो का सामान्य सूत्र  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  वही है जो कार्बोक्सिलिक अम्लों का भी है। उदाहरणार्थ मेथिल ऐसीटेट,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ , प्रोपिऑनिक अम्ल  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  का समावयवी है। दो एस्टरो में भी समावयवता हो सकती है। उदाहरण के लिए मेथिल ऐसीटेट,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  तथा एथिल फॉर्मेट,  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ , एथिल ऐसीटेट,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  तथा मेथिल प्रोपिऑनेट,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$  आपस में समावयवी हैं। इस तरह जब एक ही श्रेणी के एक से अधिक यौगिकों में बहुसंयोजक परमाणु या वर्ग से जुड़े रहने वाले मूलक भिन्न होते हैं, एवं वे समावयवता दर्शाते हैं तब इस प्रकार की समावयवता को मध्यावयवता तथा ऐसे यौगिकों को मध्यावयवी कहते हैं।

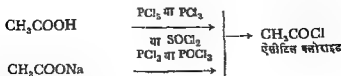
एस्टरो की पहचान—एस्टरो की पहचान के लिए उन्हें 10% सोडियम हाइड्रोक्साइड घोल के साथ पश्चवाही संधनित्र (reflux condenser) में तब तक उबालते हैं जब तक कि कोई जैसीय बूँद नहीं दिखाई पड़ती है।



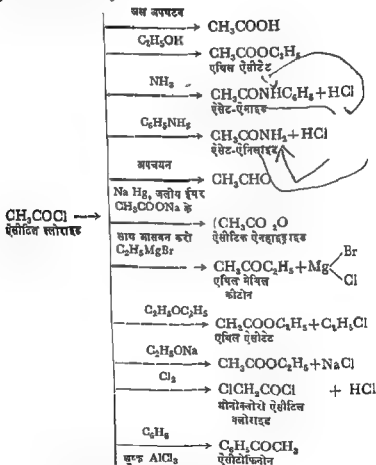
इस प्रकार से प्राप्त मिथुन का आसवन किया जाता है। एथिल ऐल्कोहॉल आसुत हो जाता है और अम्ल का सोडियम लवण अवशेष के रूप में नीचे रह जाता है। एस्टरो की सबसे अच्छी पहचान उनका क्वथनांक भी है।

### पुनरावर्तन

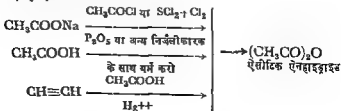
ऐसीटिल क्लोराइड के बनाने की विधियाँ



ऐसीटिक क्लोराइड के गुण —

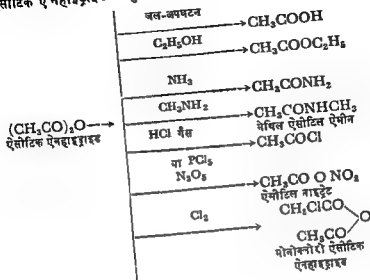


ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के बनाने की विधियाँ—

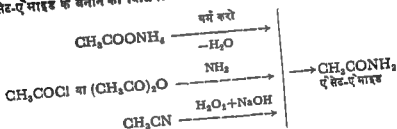


# मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न

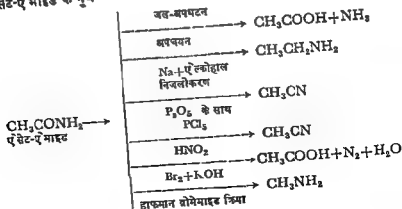
## ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के गुण

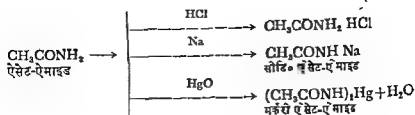


## ऐसेट-ऐमाइड के बनाने की विधियाँ—

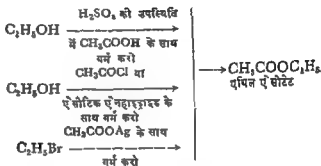


## ऐसेट-ऐमाइड के गुण—

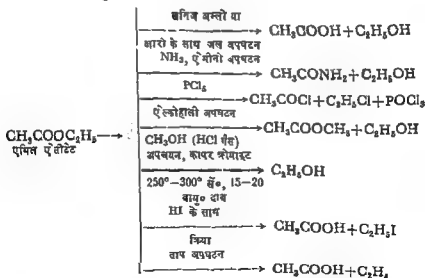




एथिल ऐसीटेट बनाने की विधियाँ—



एथिल ऐसीटेट के गुण—



प्रश्न

1. ऐसीटिल क्लोराइड तथा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के बनने की एक-एक प्रमुख विधि का उल्लेख कीजिए। इन दोनों यौगिकों पर जल, अमोनिया तथा एथेनॉल की क्या क्रिया होती है? ऐसीटिल क्लोराइड से ऐसेट-ऐल्डिहाइड कैसे प्राप्त करेंगे?

2. ऐसेट-ऐमाइड बनाने की एक विधि एवं इसकी चार महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाएँ दीजिए।

3. 7 ग्राम मेथिल ऐसीटेट से कितना ऐसेट-ऐमाइड प्राप्त होगा ? (यह मान लीजिए कि एस्टर पूर्ण रूप से ऐमाइड में परिवर्तित हो जाता है।)

(उत्तर 2.95 ग्राम)

3. एथिल ऐसीटेट बनाने की प्रयोगशाला विधि का वर्णन कीजिए। एथिल ऐसीटेट (i) अमोनिया (ii) क्षार (iii) मेथिल ऐल्कोहॉल के आधिक्य (ग्रम) एवं (iv) फास्फोरन पेन्टाक्लोराइड से क्या अभिक्रियाएँ करता है ? रासायनिक समीकरण दीजिए।

4. क्या होता है जबकि —

(i) ऐसेट-ऐमाइड लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के साथ गर्म किया जाता है।

(ii) ऐसेट-ऐमाइड को नाइट्रस अम्ल के साथ गर्म किया जाता है।

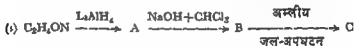
(iii) एथिल ऐसीटेट की अमोनिया से प्रक्रिया की जाती है।

(iv) सोडियम ऐसीटेट को ऐसीटिल क्लोराइड के साथ गर्म किया जाता है।

(v) ऐसीटिल क्लोराइड का रोजेनमुण्ड विधि द्वारा अपचयन किया जाता है।

(vi) फॉर्मिक अम्ल अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट के साथ अभिक्रिया करता है। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

5. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद A, B व C ज्ञात कीजिए



(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

6. निम्न के संरचना सूत्र तथा प्रत्येक की एक विशिष्ट अभिक्रिया लिखिए—

(i) एथिल ऐसीटेट

(ii) ऐसीटिल क्लोराइड

(iii) ऐसेट-ऐमाइड

(iv) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

7. सूचित करो कि निम्न यौगिकों के जोड़े में किस यौगिक का जल-अपघटन तीव्रता से होगा। अपने उत्तर की-कारण देने हुए, पुष्टि करो।

(i) एथिल क्लोराइड और ऐसीटिल क्लोराइड\*

(ii) ऐसीटिल क्लोराइड\* और मेथिल ऐसीटेट

(iii) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड और ऐसीटिल क्लोराइड\*

(iv) एथिल क्लोराइड और एथिल आयोडाइड\*

[सकेत—जिन यौगिकों पर \* का निशान है, उनका जल-अपघटन तीव्रता से होगा।]

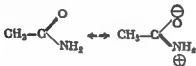
8. (अ) अभिक्रिया की क्रियाविधि देते हुए समझाइए कि क्यों अम्ल व्युत्पत्तियों का क्षारीय व अम्लीय माध्यम में जल-अपघटन उदासीन माध्यम की अपेक्षा सरलता से होता है।

(ब) कौन से यौगिक हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया देते हैं? रासायनिक समीकरण की सहायता से समझाइए। (राज० पी०एम०टी०, 1976)

9. कारण सहित निम्न यौगिकों की अपेक्षित वाष्पशीलता के विषय में समझाओ :—

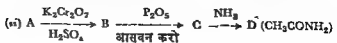
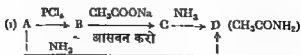
(i)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ii)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  (iii)  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  (iv)  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$

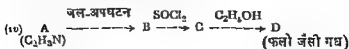
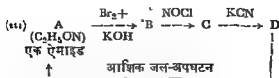
[सकेत—उपरोक्त पदार्थों की वाष्पशीलता का क्रम इस प्रकार है.— $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3\text{COOH} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CONH}_2$ । इनके क्वथनांक क्रमशः  $77.5^\circ$ ,  $118^\circ$ ,  $149^\circ$  और  $222^\circ$  से० हैं। एथिल ऐसीटेट अध्रुवीय होने के कारण सबसे अधिक वाष्पशील है। ऐसीटिक अम्ल ध्रुवीय होता है, और इसमें हाइड्रोजन बन्धन के कारण सघनन होता है, अतः कम वाष्पशील है। ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का अणुभार 102 है जबकि ऐसीटिक अम्ल का 60, अतः उससे कम वाष्पशील है। ऐसेट-ऐमाइड काफी ध्रुवीय यौगिक है जैसा कि उसकी अनुनादी संरचनाओं से विदित है :



अतः यह सबसे कम वाष्पशील है।]

10. निम्न अभिक्रिया क्रमों में यौगिक A, B, C और D को पहचानो :—



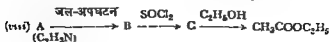
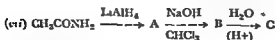
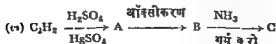
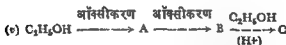
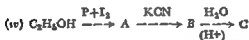
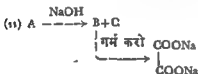


11 (अ) ऐसीटिल क्लोराइड के चार प्रमुख रासायनिक गुण दीजिए ।

(ब) उचित उदाहरणों सहित स्पष्ट रूप से समझाइये कि निम्नलिखित से आप क्या निष्कर्ष निकालते हैं :—

- (i) एक यौगिक के जल-अपघटन से ऐल्कोहॉल तथा अम्ल प्राप्त होता है ।
- (ii) एक यौगिक NaOH तथा ब्रोमीन जल से अभिक्रिया करके प्राथमिक ऐमीन बनाता है । (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

12. निम्न अभिक्रिया अनुक्रमों में, किन्हीं छ. में A, B और C यौगिकों के नाम बताइए, रासायनिक समीकरण भी दीजिए :—





13. (ब)  $10.2$  ग्राम ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड प्राप्त करने के लिए कितने ग्राम ऐसीटिल क्लोराइड को सोडियम ऐसीटेट से गर्म करना पड़ेगा ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

[उत्तर— $7.85$  ग्राम]

(ब) क्या होता है जब

(i) ऐसेट-ऐमाइड लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के साथ गर्म किया जाता है ।

(ii) एथिल ऐसीटेट को  $\text{NH}_2\text{OH}^*$  के साथ गर्म किया जाता है ।

(iii) ऐमेट ऐमाइड को  $\text{NaNO}_2$  तथा तनु  $\text{HCl}$  से क्रिया की जाती है ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

\*  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NHOH} \end{array}$  ऐसीटिल हाइड्रॉक्सेमिक अम्ल बनेगा ।

(स) समीकरण के साथ समझाइए कि ऐसीटोन से ऐसेटऐमाइड किस प्रकार प्राप्त करेंगे ।

(राज० पी०एन०टी०, 1978)

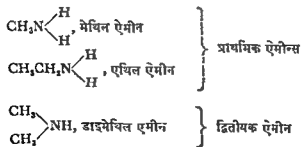
**ऐलिफैटिक ऐमीनो यौगिक—ऐमीन्स ऐल्किलित (Alkylated) अमोनिया** है अर्थात् जब अमोनिया के हाइड्रोजन परमाणुओं को उत्तरोत्तर ऐल्किल समूह या समूहों द्वारा विस्थापित किया जाता है, तब ऐमीन्स बनते हैं। चूँकि अमोनिया में तीन हाइड्रोजन परमाणु होते हैं, अतः ऐमीन्स भी तीन प्रकार के होते हैं।

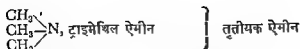
$\text{RNH}_2$ , प्राथमिक ऐमीन्स, इनकी विशेषता यह है कि इनमें  $-\text{NH}_2$  समूह एक ऐल्किल समूह से बंधा होता है।

$\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ , द्वितीयक ऐमीन्स, इनकी विशेषता यह है कि इनमें  $>\text{NH}$  समूह दो ऐल्किल समूहों से बंधा होता है।

$\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{matrix}$ —तृतीयक ऐमीन्स, इनकी विशेषता यह है कि इनमें  $>\text{N}$  समूह तीन ऐल्किल समूहों से बंधा होता है।

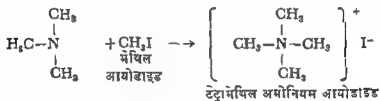
इस प्रकार,





प्राथमिक ऐमीन्स में  $-\text{NH}_2$  समूह ऐमीनो समूह कहलाता है व द्वितीयक ऐमीन्स में  $>\text{NH}$  समूह इमिनो समूह कहलाता है और तृतीयक ऐमीन्स में  $\text{>N}$  समूह तृतीयक नाइट्रोजन परमाणु कहलाता है।

ऐमीन्स के साथ-साथ कुछ चतुष्क (Quaternary) अमोनियम यौगिक हैं जो कि ऐल्किल हैलाइडों और तृतीयक ऐमीन्स की परस्पर क्रिया से बनते हैं।



ये यौगिक अकार्बनिक अमोनियम लवणों के अनुरूप हैं। चतुष्क अमोनियम यौगिकों में नाइट्रोजन का परमाणु  $\equiv \text{N}$ —पंच मयोजक, चतुःसहमयोजक (Quadri-covalent), एक वैद्युत मयोजक नाइट्रोजन परमाणु कहलाता है।

इस अध्याय में केवल प्राथमिक ऐमीन्स (मेथिल ऐमीन और एथिल ऐमीन) का विस्तृत अध्ययन किया गया है। अन्य ऐमीन्स का अध्ययन इस पुस्तक की सीमा के बाहर है।

### प्राथमिक ऐमीन्स की नाम-पद्धति (Nomenclature)

इस श्रेणी का प्रत्येक सदस्य नाइट्रोजन परमाणु से बंधे ऐल्किल मूलकों के नाम में ऐमीन अनुलम्ब (suffix) जोड़ने से प्राप्त नाम से पुकारा जाता है। जैसे,



आई०यू०पी०ए०सी० (I.U.P.A.C.) पद्धति में सामान्यतः ऐमीन्स के साधारण नामों को ही अपना लिया गया है।

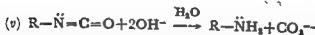
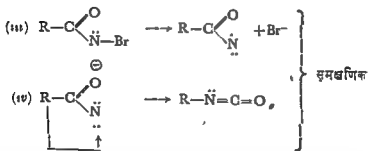
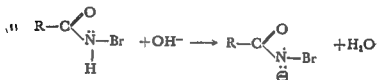
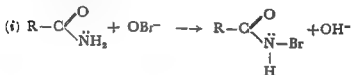
यौगिक	सामान्य नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	मेथिल ऐमीन	मेथिल ऐमीन
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	एथिल ऐमीन	एथिल ऐमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	प्रोपिल ऐमीन	प्रोपिल ऐमीन

बनाने की विधियाँ—प्राथमिक ऐमीन्स के बनाने के लिए निम्न विधियाँ प्रयुक्त होती हैं :

(1) हॉफमैन अभिक्रिया (Hofmann's reaction) ( $RCONH_2 \rightarrow RNH_2$ , जहाँ  $R$  = ऐल्किल मूलक) द्वारा—कम अणुभार वाले ऐल्फैटिक प्राथमिक ऐमीन्स बनाने में यह अभिक्रिया प्रयुक्त होती है।

जब ब्रोमीन और  $KOH$  या  $NaOH$  की ऐसिड ऐमाइड से क्रिया कराई जाती है तब एक प्राथमिक ऐमीन बनता है, जिसमें प्रयुक्त ऐमाइड से एक कार्बन का परमाणु कम होता है। इस अभिक्रिया को हॉफमैन अभिक्रिया कहते हैं।

अभिक्रिया की क्रियाविधि—अभिक्रिया सम्भवतः निम्न पदों में होती है :



पद (1) में ऐमाइड का हैलोजेनीकरण होता है। पद (2) में  $OH^-$ ,  $H^+$  का अपहरण करता है। पद (3) में हैलाइड आयन अलग हो जाता है जिसके फलस्वरूप नाइट्रोजन परमाणु इलेक्ट्रॉन-न्यून हो जाता है। पद (4) में अन्तर-अणुक पुनर्विन्यास (intramolecular rearrangement) होता है और आइसोसाइजानेट बन जाता है। पद (3) व (4) समसंघनिक (simultaneous) होते हैं। पद (5) में आइसोसाइजानेट का जलीय अपघटन हो जाता है जिसके फलस्वरूप ऐमीन व कार्बोनिक् अम्ल बनते हैं।

स पूरा अभिक्रिया की समीकरण निम्न प्रकार है :



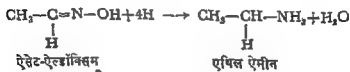
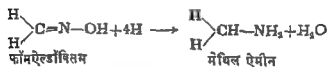
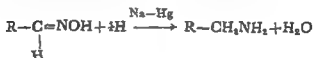
यदि ऐसेट-ऐमाइड ल को समीकरण निम्न होगी



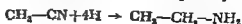
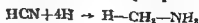
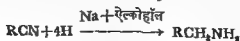
(2) ऐल्किल आइसोसाइआनेट के जल-अपघटन द्वारा—ऐल्किल आइसोसाइआनेट को क्षार के साथ उबालने से जल-अपघटन द्वारा प्राथमिक ऐमीन्स और क्षार कार्बोनेट बनते हैं ।



(3) ऑक्सिम के अपचयन द्वारा—जब ऑक्सिम का सोडियम अमलगम द्वारा अपचयन कराया जाता है तब उसका संगत ऐमीन बनता है ।

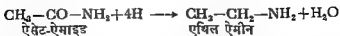
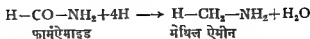


(4) ऐल्किल साइआनाइड्स के अपचयन द्वारा—जब साइआनाइड्स का सोडियम और ऐल्कोहॉल द्वारा अपचयन होता है तब संगत ऐमीन बनते हैं । यह अभिक्रिया मेण्डिस अभिक्रिया (Mendius-reaction) कहलाती है ।

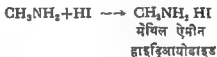


(5) ऐसिड-ऐमाइड्स के अपचयन द्वारा—जब सोडियम और ऐल्कोहॉल द्वारा ऐसिड ऐमाइड्स का अपचयन होता है तब उनके संगत ऐमीन्स बनते हैं ।

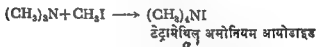




(6) ऐल्किल हैलाइड्स पर अमोनिया की क्रिया द्वारा—ऐल्किल हैलाइडो को जलीय अथवा ऐल्कोहॉली अमोनिया के विलयन के साथ बन्द की हुई नली में गर्म करने से भी प्राथमिक ऐमीन्स बनते हैं। निकली हुई हैलोजेन ऐसिड, ऐमीन के साथ लवण बनाती है।

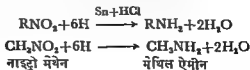


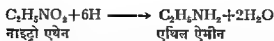
उपरोक्त विधि में मेथिल ऐमीन के साथ-साथ द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन्स के लवण और चतुष्क अमोनिया लवण भी बनते हैं जैसा कि निम्न समीकरणों में बतलाया गया है।



विभिन्न ऐमीन्स के पृथक्करण में बहुत कठिनाई होती है, चूँकि इनके लवणनाक बहुत निकट हैं अतः यह विधि ऐमीन्स के बनाने के लिए बहुत उपयोगी नहीं है।

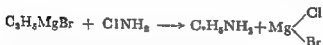
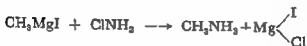
(7) नाइट्रोऐल्केन्स के अपचयन द्वारा—नाइट्रो समूह अपचयन द्वारा ऐमीनो समूह में सुगमता से परिवर्तित हो जाता है। अपचयन टिन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से अथवा हाइड्रोजन और उत्प्रेरक द्वारा होता है।



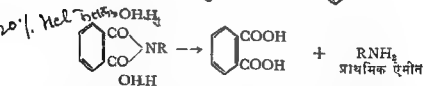
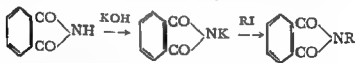


चूँकि नाइट्रोपैराफिन्स (Nitro-paraffins) सुलभ उपलब्ध हो जाते हैं, अतः अब यह ऐमीन्स बनाने की एक प्रमुख विधि होती जा रही है।

(8) ग्रोन्गार अभिकर्मकों से—जब ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड क्लोराइड से क्रिया करता है तब प्राथमिक ऐमीन्स बनते हैं। उदाहरणार्थ,

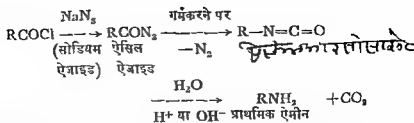


(9) गैब्रिल वेलिमाइड संश्लेषण (Gabriel's Phthalimide Synthesis) —जब वेलिमाइड की ऐल्कोहॉली पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड से क्रिया कराई जाती है तो पोटेशियम वेलिमाइड बनता है जो ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर N-ऐल्किल वेलिमाइड बनाता है जिसका 20% HCl की उपस्थिति में जल-अपघटन करा कर प्राथमिक ऐमीन प्राप्त किया जाता है। दूसरा उत्पाद वेलिक अम्ल होता है जिसे पुनः वेलिमाइड में सरलता से बदला जा सकता है।



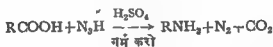
✓ शुद्ध प्राथमिक ऐमीन्स बनाने की यह एक उत्तम विधि है।

(10) कर्टियस अभिक्रिया (Curtius reaction)—जब किसी ऐसिल ऐजाइड को गर्म किया जाता है तो आइसोसाइबानेट बनता है और नाइट्रोजन गैस निकल जाती है। आइसोसाइबानेट जल-अपघटन करने पर प्राथमिक ऐमीन देते हैं। ऐसिल ऐजाइड को सरलता से प्राप्त करने के लिए ऐसिल क्लोराइड की सोडियम ऐजाइड से क्रिया कराते हैं।



यह विधि भी शुद्ध प्राथमिक ऐमीन बनाने की एक उत्तम विधि है। हाफमैन विधि की भांति यह अभिक्रिया भी श्रेणी में अग्रगमन के लिए काम आती है।

कटियस अभिक्रिया के रूपांतरित रूप को श्मिट अभिक्रिया (Schmidt-reaction) कहते हैं। इस अभिक्रिया में ऐसिल, हैलाइड के स्थान पर सीधे ही अम्ल का और हाइड्रोजेनाइड के स्थान पर हाइड्रोजेन अम्ल का प्रयोग किया जाता है।



**सामान्य गुण भौतिक**—सामान्य व्यवहार में ऐमीन की अमोनिया से समानता है। पहला सदस्य मेथिल ऐमीन वाष्प गैस है। ऊपर के ऐमीन वाष्पशील द्रव्य है और सबसे ऊपर के ऐमीन ठोस है। नीचे के ऐमीन जल में बहुत विलेय हैं जबकि ऊपर के ऐमीन की विलेयता धीरे-धीरे कम होती जाती है।

### ऐमीन का क्षारकीय गुण (Basic nature)

रासायनिक गुणों के अध्ययन से पहले हम यहाँ विभिन्न ऐमीनों के क्षारकीय गुणों के बारे में कुछ विस्तार में बताएँगे।

यह तुम जानते हो कि ऐमीन अमोनिया के समान होते हैं अतः उसकी भांति ये भी क्षारकीय होते हैं। ऐमीन और अमोनिया दोनों में यह क्षारकीय गुण उनमें उपस्थित नाइट्रोजन परमाणु पर विद्यमान अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के युग्म के कारण होता है, जो सरलता से प्रोटॉन ग्रहण कर लेता है।

ऐलिफैटिक ऐमीन में ऐल्किल समूह उसे अमोनिया की अपेक्षा अधिक क्षारकीय बना देते हैं क्योंकि इलेक्ट्रॉन निर्मोचक (electron releasing) ऐल्किल समूह (+I समूह) प्रतिस्थापित  $\text{NH}_3^+$  धनावेश को फैलाने की कोशिश करता है। इस प्रकार अमोनियम आयन का ऐल्किल समूह के इलेक्ट्रॉनों का निर्मोचन होने के कारण, स्थायीकरण (stabilisation) हो जाता है। हम इस पर दूसरी तरह भी विचार कर सकते हैं कि ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉनों को नाइट्रोजन की ओर ढकेलता है। इस प्रकार अम्ल से साझा करने के लिए अधिक इलेक्ट्रॉन प्राप्य (available) हो जाते हैं, जिसके फलस्वरूप वह एक प्रबलित बेस बन जाता है। इसमें स्पष्ट हो



जाता है कि द्वितीयक ऐमीन, प्राथमिक ऐमीन की अपेक्षा और प्राथमिक ऐमीन अमोनिया की अपेक्षा क्यो अधिक प्रबल बेस होते हैं।

इसी प्रकार तृतीयक ऐमीन को द्वितीयक ऐमीन की अपेक्षा अधिक प्रबल बेस होना चाहिए। परन्तु ऐसा नहीं होता। इसके कई कारण हैं जिनमे से कुछ प्रमुख कारणों का वर्णन नीचे किया गया है —

(i) **त्रिविध विन्यास बाधा (Steric hindrance)** के कारण—तृतीयक ऐमीन के अणु में नाइट्रोजन तीन स्थूल (bulky) ऐल्किल समूहों से काफी सीमा तक घिरा रहता है जो किसी भी अम्ल को नाइट्रोजन परमाणु तक आने में बाधा पहुंचाता है। फलस्वरूप तृतीयक ऐमीन द्वितीयक ऐमीन से अधिक क्षारकीय नहीं होते। तीनों ऐमीनों के संरचनात्मक सूत्र नीचे दिए गए हैं जिससे उपरोक्त बात के समझने में कुछ सहायता मिलेगी।



प्राथमिक ऐमीन



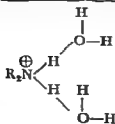
द्वितीयक ऐमीन



तृतीयक ऐमीन

जहां R ऐल्किल समूह को प्रदर्शित करता है।

(ii) **विलायक सकरण (Solvation)** के कारण—जलीय विलयन में ऐमीनों की क्षारकता केवल इस बात ही निर्भर नहीं करती कि उसमें उपस्थित नाइट्रोजन-परमाणु प्रोटॉन का कितनी शोघ्रता से ग्रहण कर सकता है बल्कि इस बात पर भी निर्भर करता है कि प्रोटॉन ग्रहण करने के पश्चात् प्राप्त धनायन में विलायक (जहां जल) के अणुओं के साथ योग करने की क्या क्षमता है। जल के अणुओं के साथ योग हाइड्रोजन बन्धन द्वारा होता है। इस विलायक सकरण के कारण धनायन स्थाई हो जाता है और इस प्रकार जितना अधिक हाइड्रोजन बन्धन होगा उतना ही धनायन अधिक स्थाई होगा और उतनी ही विलयन की क्षारकता अधिक होगी। नीचे दिए गए सूत्रों से स्पष्ट है कि द्वितीयक ऐमीन में तृतीयक ऐमीन की अपेक्षा हाइड्रोजन बन्धन अधिक होता है और इसलिए तृतीयक ऐमीन द्वितीयक ऐमीन की अपेक्षा कम क्षारकीय गुण दिखावेगा।



अधिक क्षारकीय है  $>\text{R}_2\text{N}^{\oplus} - \text{H} - \text{O} - \text{H}$  से

ऊपर के दोनो कारण प्रेरणिक प्रभाव के विपरीत कार्य करते हैं और किसी भी ऐमीन का परिणामी क्षारकीय गुण इनके सम्मिलित प्रभाव के कारण होता है और इसी से श्रेणी  $NH_3 \rightarrow RNH_2 \rightarrow R_2NH \rightarrow R_3N$  में जाते समय द्वितीयक ऐमीन के बाद यह क्रम में अपवाद पैदा करता है।

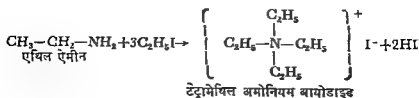
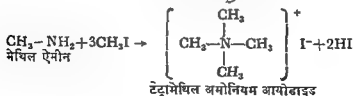
यदि विलायक सकरण की बात सही मानी जाए तो ऐमीन्स की क्षारकता का क्रम ऐसे विलायको में जिनमें हाइड्रोजन बन्धन सम्भव नहीं है, वही होगा जैसा कि प्रेरणिक प्रभाव के कारण होना चाहिए। वास्तविकता भी यही है जबकि हम क्लोरो-बेन्जीन को विलायक के रूप में लेते हैं और विभिन्न ऐमीन्स के क्षारकीय गुणों की तुलना करते हैं। हम पाते हैं कि उनके बेसिक सामर्थ्यता का क्रम इस प्रकार होता है।



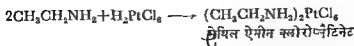
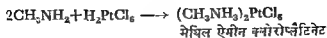
यदि अमोनिया के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु को किसी इलेक्ट्रॉन पृथक करने वाले (electron withdrawing) समूह जैसे क्लोरीन, फ्लोरोरीन,  $NO_2$  आदि से विस्थापित किया जाए तो प्राप्त यौगिक अमोनिया की अपेक्षा कम क्षारकीय होगा; जैसे क्लोरोऐमीन अमोनिया से कम क्षारकीय होता है।

रासायनिक—सभी ऐमीन बेसिक हैं और रासायनिक अभिक्रियाओं में अमोनिया से मिलते-जुलते होते हैं। कुछ प्रमुख अभिक्रियाओं का वर्णन नीचे किया गया है—

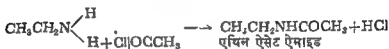
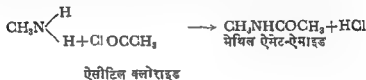
(1) ऐल्किलीकरण: चतुष्क अमोनियम यौगिकों का बनना—ऐल्किल हैलाइडों के आधिक्य में क्रिया कराने पर प्राथमिक ऐमीन्स, चतुष्क अमोनियम यौगिक बनाते हैं। इन यौगिकों में नाइट्रोजन परमाणु चार संयोजकता ग्रहण करता है और ये यौगिक अमोनियम तत्वों के समान हैं।



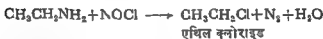
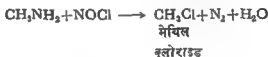




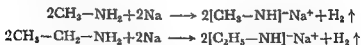
(4) ऐसीटिलीकरण (Acetylation) — प्रतिस्थापित ऐमाइड्स का बनाना — ऐसिड क्लोराइड्स या ऐसिड ऐनहाइड्राइड्स से क्रिया करके प्राथमिक ऐमीन्स, प्रतिस्थापित ऐमाइड्स बनाते हैं। यह क्रिया ऐसीटिलीकरण कहलाती है।



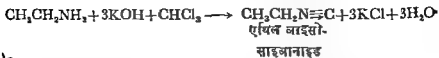
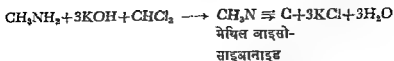
(5) ऐल्किल क्लोराइड्स का बनाना — नाइट्रोसिल क्लोराइड, NOCl से क्रिया करके प्राथमिक ऐमीन्स ऐल्किल क्लोराइड्स बनाते हैं।



(6) सोडियम लवणों का बनाना — धात्विक सोडियम के साथ गर्म करने पर प्राथमिक ऐमीन्स सोडियम लवण बनाते हैं।



(7) ऐल्किल आइसोमाइआनाइड्स का बनाना — क्लोरोफॉर्म ( $\text{CHCl}_3$ ) और ऐल्कोहॉली सार विलयन के साथ गर्म करने पर प्राथमिक ऐमीन्स आइसोसाइआनाइड्स बनाते हैं। आइसोसाइआनाइड्स की विशेष उत्तेजक गंध होती है। अतः यह अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीन्स के परीक्षण में काम आती है। यह अभिक्रिया आइसोसाइआनाइड अभिक्रिया या कार्बिलऐमीन अभिक्रिया (Carbylamine reaction) कहलाती है।



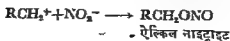
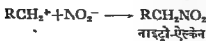
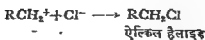
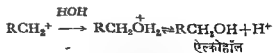
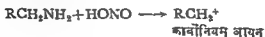
द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन्स यह परीक्षण नहीं देते हैं ।

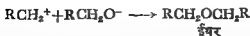
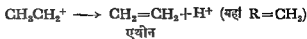
(8) नाइट्रस एसिड से अभिक्रिया—एल्कोहॉल्स का बनाना—नाइट्रस एसिड  $\text{HNO}_2$  ( $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) के साथ क्रिया करने पर प्राथमिक ऐमीन्स एल्कोहॉल्स बनाते हैं तथा नाइट्रोजन निकलती है ।



उपरोक्त समीकरणों से जैसा प्रतीत होता है, क्रिया उतनी सरल नहीं होती बल्कि काफी जटिल होती है और ऐल्कोहॉल के साथ-साथ कई कार्बनिक पदार्थ बनते हैं । क्रियाविधि आगे समझाई गई है —

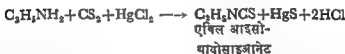
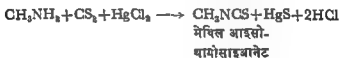
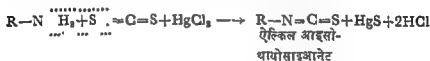
क्रियाविधि—नाइट्रस अम्ल प्राथमिक ऐमीन्स से क्रिया कर पहले कार्बोनियम आयन और नाइट्रोजन बनाता है । यह कार्बोनियम आयन विभिन्न न्यूक्लिओफिल (जैसे जल, ऐल्कोहॉल,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  आदि) से क्रिया कर विभिन्न पदार्थ बनाता है ।



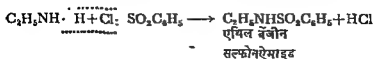
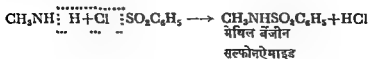
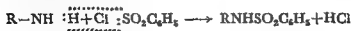


नोट—इस अभिक्रिया का कोई सांश्लेषिक महत्व नहीं है क्योंकि कोई भी एक कार्बनिक पदार्थ अच्छी मात्रा में नहीं बनता, यद्यपि नाइट्रोजन की प्राप्ति परिमाणानुसंग होती है।

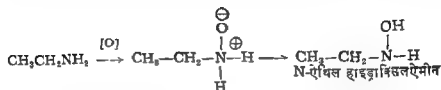
(9) कार्बन डाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया—जब प्राथमिक ऐमीन्स को मरक्यूरिक क्लोराइड की उपस्थिति में कार्बन डाइसल्फाइड के साथ सघनित किया जाता है तो ऐल्किन आइसोथायोसाइआनेट बनते हैं। इन पदार्थों की गंध सरसों के तेल की गंध के समान होती है, अतः इस अभिक्रिया को हॉफमैन मस्टर्ड आयल अभिक्रिया (Hofmann's mustard oil reaction) भी कहते हैं।



(10) सल्फोनऐमाइड्स का बनाना—बेंजीन सल्फोनिल क्लोराइड,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  के साथ क्रिया करने पर प्राथमिक ऐमीन्स सल्फोनऐमाइड्स बनाते हैं जो कि कास्टिक क्षारों में विभेद्य होते हैं।



(11) ऑक्सीकरण—हाइड्रोजन परॉक्साइड या परऐसिड प्राथमिक ऐमीन्स को ऑक्सीकृत कर देते हैं। इसमें प्राथमिक ऐमीन्स से ऑक्सीजन का संयोग हो जाता है और ऐमीन ऑक्साइड के प्रकार के मध्यवर्ती (intermediate) यौगिक बनते हैं जिनका पुनर्विन्यास (rearrangement) हो जाता है और हाइड्रॉक्सिलऐमीन्स बन जाते हैं। उदाहरणार्थ,



(12) ग्रीनियार अभिकर्मक के साथ क्रिया—ग्रीनियार अभिकर्मक के साथ क्रिया कर हाइड्रोकार्बन्स बनाते हैं।



#### व्यक्तिगत सदस्य

मेथिल ऐमीन,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

प्राथमिक ऐमीन्स की श्रेणी का यह प्रथम सदस्य है। प्रकृति में प्राथमिक ऐमीन सामान्य उपापचय (metabolism) के प्राथमिक क्रियाफल अथवा द्वितीयक क्रियाफल (जो कि प्राथमिक क्रियाफल के अपघटन से प्राप्त होते हैं) के रूप में पाये जाते हैं। सड़ी हुई मच्छली में विशेष प्रकार की गन्ध ऐमीन की उपस्थिति के कारण ही होती है।

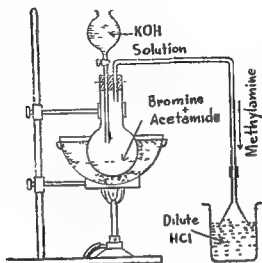
बनाना—मेथिल ऐमीन पूर्ववर्णित किसी भी सामान्य विधि द्वारा बनाई जाती है।

प्रयोगशाला विधि (हॉफमान ब्रोमऐमाइड अभिक्रिया द्वारा)—ऐसेट-ऐमाइड पर ब्रोमीन व कॉस्टिक पोटाश की क्रिया से यह प्रयोगशाला में बहुत आसानी से बनाई जाती है।



लगभग 10 ग्राम ऐसेट-ऐमाइड और 9 मिली ब्रोमीन को एक आसवन फ्लास्क में लेकर बर्फ के ठण्डे जल में ठण्डा किया जाता है। इनमें 10 प्रतिशत KOH विलयन का 80 मिली आयतन धीरे-धीरे मिला कर हिलाया जाता है जिससे इसका गहरा पीला रंग हो जाय। इसमें अब टोटीदार कीप (tap funnel) द्वारा 40% KOH विलयन के 80 मिली आयतन मिलाकर, मिश्रण को लगभग, 70° से०

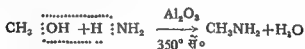
पर गर्म किया जाता है (देखो चित्र 18'1)। जब मिश्रण का पीला रंग पूर्ण रूप से लुप्त हो जाता है तब इसका आसवन हो जाता है। इस प्रकार जो मेथिल ऐमीन गैस



चित्र 18'1. मेथिल ऐमीन का बनाना

निकलती है, वह शोपिन में लिए गए तनु हाइड्रोक्लोरिक एसिड विलयन में विलेय हो जाती है। शोपिन का विलयन जल-ऊष्मक पर वाष्पायन करने पर ठोस मेथिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड देता है। यदि आवश्यकता हो, तो मुक्त मेथिल ऐमीन प्राप्त करने के लिए लवण की क्षार से क्रिया कराई जाती है।

**निर्माण (Manufacture)**—मेथिल ऐमीन के औद्योगिक निर्माण के लिए अमोनिया और मेथिल ऐल्कोहॉल के मिश्रण के वाष्प को  $350^{\circ}$  से० पर गर्म किए ऐलुमिना ( $Al_2O_3$ ) पर प्रवाहित किया जाता है।



**गुण : भौतिक**—मेथिल ऐमीन एक रंगहीन गैस है। इसका क्वथनांक  $-7.6^{\circ}$  से० है। यह जल में बहुत विलेय है। इसकी मछली की तरह खप्रिय गंध है। ऐमीन के वाष्प वायु में शीघ्र जलते हैं। इसका जलीय विलयन अमोनिया से अधिक तीव्र धारीय होता है।

**रासायनिक**—यह एक प्ररूपी (typical) प्राथमिक ऐमीन है और ऊपर वर्णित सभी सामान्य अभिक्रियाएँ देता है।



उपयोग—(i) इसका उपयोग चमड़ी से बाल हटाने में किया जाता है।  
(ii) प्रशीतक कार्यों में भी इसका उपयोग होता है।

एथिल ऐमीन,  $C_2H_5NH_2$

प्राथमिक ऐमीन्स की सजातीय (homologous) श्रेणी का यह दूसरा सदस्य है।

बनाना—पहले वर्णित विधियों में से किसी भी विधि द्वारा यह बनाया जा सकता है।

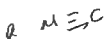
गुण भौतिक—यह एक रंगहीन द्रव है। इसका क्वथनांक  $16.6^\circ$  से. है। इसकी तीव्र अमोनिकल गंध होती है और तीखा स्वाद होता है। यह ज्वलनशील है, तथा जलने पर पीली ली देता है।

रासायनिक—रासायनिक दृष्टि से यह प्राथमिक ऐमीन्स की सब अभिक्रियाएँ देता है। यह विरजन चूण से भी क्रिया करके डाइक्लोरो एथिल ऐमीन,  $C_2H_5NCl_2$  बनाता है।

उपयोग—इसका उपयोग चमड़ी से बाल हटाने में, औषधियाँ बनाने में और सघननकारक पदार्थ तथा उत्प्रेरक के रूप में कार्बनिक संश्लेषणों में किया जाता है।

ऐमीन्स के परीक्षण—(i) लवण के तनु HCl में बने विलयन में सोडियम नाइट्राइट का सान्द्र जलीय विलयन मिलाने से, प्राथमिक ऐमीन्स, ऐल्कोहाल्स बनाते हैं और तेज बुदबुदाहट से नाइट्रोजन निकलती है।

(ii) कार्बिलऐमीन या आइसोसाइआनाइड परीक्षण—क्लोरोफॉर्म और कास्टिक क्षार के साथ गरम करने पर सभी प्राथमिक ऐमीन्स आइसोसाइआनाइड बनने के कारण एक अप्रिय गंध देते हैं।

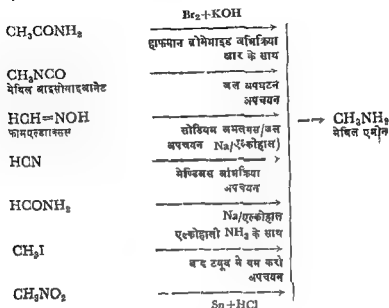


सारणी 18-1. प्राथमिक ऐमोनियस और अमोनिया के गुणों की तुलना (निम्न अभिक्रियाओं में  $-CH_3$  और  $-C_2H_5$  ग्रुपों को R से सूचित किया है)

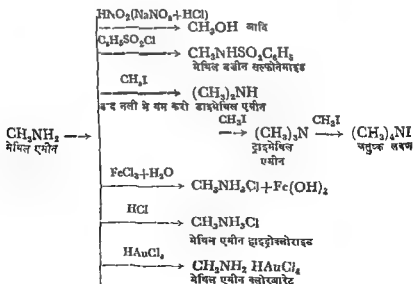
गुण	प्राथमिक ऐमोन (मेथिल ग्रा एथिल ऐमोन)	अमोनिया
1. गंध	अमोनिया जैसी गंध	अमोनिया जैसी गंध
2. बेसिकता	तीव्र बेसिक है और जल से क्रिया करके हाइड्रॉक्साइड बनाती है। $RNH_2 + H_2O \rightarrow \overset{+}{RNH_3}OH$	बेसिक है और जल से क्रिया करके हाइड्रॉक्साइड बनाती है। $NH_3 + H_2O \rightarrow \overset{+}{NH_4}OH$
3. हाइड्रॉक्सिल सामंजस्य	ऐमोन हाइड्रॉक्साइड का पर्याप्त आयनन होकर भारी धातुओं के हाइड्रॉक्साइड का अवक्षेपण होता है। $3(\overset{+}{RNH_3}OH) + FeCl_3 \rightarrow 3(RNH_3Cl) + Fe(OH)_3$	अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का भारी धातुओं के हाइड्रॉक्साइड के अवक्षेपण योग्य आयनन होता है। $3NH_4OH + FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$
4. आयनन नियतांक	मेथिल ऐमोन $5 \times 10^{-4}$ एथिल ऐमोन $5.6 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-6}$
5. HCl (ऐसिड) की क्रिया	ग्रुम देते हैं और स्रवण बनाते हैं। $RNH_2 + HCl \rightarrow \overset{+}{RNH_3}Cl$ जल में विलेय जटिल स्रवण बनाते हैं। $RNH_2 + HAuCl_4 \rightarrow (RNH_3)AuCl_4$ $2(RNH_2) + H_2PtCl_6 \rightarrow (RNH_3)_2PtCl_6$ एमाइड्स बनाते हैं। $RNH_2 + ClCOCH_3 \rightarrow RNHCOCH_3 + HCl$	घुम देती है और स्रवण बनाती है। $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ जटिल स्रवण बनाती है जो जल में विलेय होते हैं। $NH_3 + HAuCl_4 \rightarrow NH_4AuCl_4$ $2NH_3 + H_2PtCl_6 \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6$ ऐसेट-ऐमाइड बनाती है। $NH_3 + ClCOCH_3 \rightarrow CH_3CONH_2 + HCl$ ऐसेट-ऐमाइड
6. $HAuCl_4$ और $H_2PtCl_6$ की क्रिया	एस्कोहाॅल बनते हैं। $RNH_2 + HNO_2 \rightarrow ROH + N_2 + H_2O$	जल और नाइट्रोजन बनाती है। $NH_3 + HNO_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$
7. $CH_3COCl$ की क्रिया	दे परीक्षण देते हैं।	अभिक्रिया नहीं होती है।
8. $HNO_2$ की क्रिया		
9. आइसोसाइयानाइड परीक्षण		

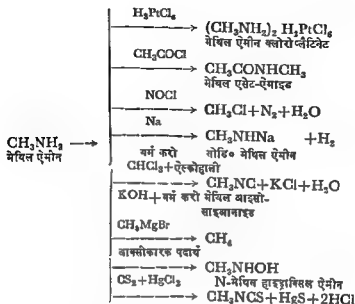
## पुनरावतन

मेथिल एमीन बनाने की विधियाँ—



मेथिल एमीन के गुण—





### प्रश्न

1. शुद्ध मेथिल ऐमीन कैसे बनाई जाती है ? इसको एथिल ऐमीन में कैसे बदला जाता है ? यह ऐमोटिक ऐन्हाइड्राइड, क्लोरोप्लैटिनिक एसिड और मेथिल आयोडाइड से क्या क्रिया करती है ? (राज० पी०एम०टी०, 1973)

2. एक प्राथमिक ऐमीन विश्लेषण करने पर  $\text{C} = 77.50\%$  और  $\text{H} = 7.55\%$  देती है। उसी ऐमीन के 0.2325 ग्राम से एन०टी०पी० पर 27 मिली  $\text{N}_2$  निकलती है। इस ऐमीन के 0.2228 ग्राम क्लोरोप्लैटिनेट को गर्म करने से 0.073 ग्राम प्लैटिनम मिला। दिये गये ऐमीन का आणविक सूत्र क्या था ? इसका संरचना सूत्र बताओ।

3. एथिल ऐमीन बनाने की व्यापारिक विधि का वर्णन करो। निम्न यौगिकों से यह किस प्रकार अभिक्रिया करती है।—

(i) नाइट्रस अम्ल (ii) एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड (iii) ऐसीटिक ऐन्हाइड्राइड (iv) क्लोरोप्लैटिनिक एसिड (v) बेन्जीन सल्फोनिल-क्लोराइड।

4. मेथिल ऐमीन बनाने की विधि का वर्णन करो। मेथिल ऐमीन और ऐनिलीन की समानताओं और असमानताओं को लिखो।

5. (अ) निम्न यौगिकों को बेस सामर्थ्यता के आरोही क्रम में व्यवस्थित करो :—

अमोनिया, मेथिल ऐमीन, डाइमेथिल ऐमीन और क्लोरेमीन ( $\text{ClNH}_2$ )

[उत्तर :  $\text{ClNH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ]

(व) हॉफमैन घोमेमाइड अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइये ।

6. (अ) हाइपोब्रोमाइट अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखो ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(ब) ऐसेट-ऐमाइड व मेथिल ऐमीन के मध्य कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(स) कटियस अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखो ।

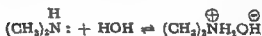
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

7 (अ) निम्न दिए हुए यौगिकों में प्रत्येक के चार प्रमुख रासायनिक गुण बताइए —

(i) एथिल ऐमीन

(ii) ऐसेटऐमाइड (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

(ब) ट्राइमेथिल ऐमीन, जिसमें तीन  $+\text{I}$  प्रभाव वाले मेथिल ग्रुप होते हैं डाइमेथिल ऐमीन, जिसमें दो  $+\text{I}$  प्रभाव वाले ग्रुप हैं, कम प्रबल बेस है। यह धारणा निम्न साम्य से स्पष्ट होती है :



यदि बेस प्रबलता को हम प्रोटॉन ग्रहण करने के आधार पर मानने की अपेक्षा लूइस अम्ल (जैसे  $\text{BF}_3$ ) के आधार पर मापें तो ट्राइमेथिल ऐमीन और भी कम प्रबल होता है। इसका क्या कारण है ?

8 (अ) कारण सहित बताइए कि निम्नलिखित युरभों में कौन यौगिक अधिक क्षारीय है :

(i) अमोनिया और मेथिल ऐमीन

(ii) एथिल ऐमीन और ऐसेटऐमाइड

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

(iii) एथिल ऐमीन और डाइमेथिल ऐमीन

(iv) एथिल ऐमीन और ऐनिलीन

(v) एथिल ऐमीन और मेथिल ऐमीन

(व) निम्नलिखित यौगिकों को क्षारक प्रबल्य के ह्रासमान क्रम में लिखिए :



9. कारण देकर समझाइए :—

(i) एथिल ऐमीन क्षारीय है जबकि ऐसेटऐमाइड उदासीन है ।

(राज० पी०एम०टी०, 1977 ;

राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(ii) तृतीयक ऐलिफैटिक ऐमीन द्वितीयक ऐलिफैटिक ऐमीन की अपेक्षा कम क्षारीय होती है जबकि द्वितीयक ऐलिफैटिक ऐमीन प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन की अपेक्षा अधिक क्षारीय होती है ।

(iii)  $\text{RNH}_2$  की बेसिक प्रकृति  $\text{NH}_3$  की तुलना में अधिक होती है यदि, R एक ऐल्किल ग्रुप है तो, और यदि R ऐरिल ग्रुप है तो यह कम बेसिक होगा । (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976, 1979)

10. (अ) हॉफमैन ब्रोमेमाइड अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए ।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(ब) एथिल ऐमीन और ऐनिलीन के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

## कार्बोनिक अम्ल का व्युत्पन्न—यूरिया

*very imp. mat<sup>n</sup> (Urea)*

यूरिया, कार्बोनाइड,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$

यूरिया कार्बोनिक एसिड का एक डाइऐमाइड है।



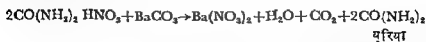
कार्बोनिक एसिड



यूरिया

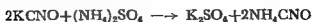
यूरिया को सर्वप्रथम व्होलर ने 1828 में पोटैशियम साइबानेट और अमोनियम सल्फेट के मिश्रण को गर्म करके बनाया था। इसके पहले सन् 1773 में मूत्र में इसकी उपस्थिति पाई गई। इसी से इसका नाम यूरिया (Urine-मूत्र) पड़ा। यह मानव शरीर, कुछ पक्षियों तथा सरीसृपों (reptiles) के मूत्रों में पाया जाता है। युवक मनुष्य प्रतिदिन लगभग 30 ग्राम यूरिया उत्सर्जन द्वारा निकालता है जो मूत्र का 2-4 प्रतिशत होता है।

**बनाना :** (1) मूत्र से—यूरिया मूत्र से बनाया जा सकता है। इसके लिए मूत्र का वाष्पीकरण किया जाता है और जब यह अल्प मात्रा में बचा रहता है तब इसमें नाइट्रिक एसिड मिलाया जाता है। इससे अल्पविलेय यूरिया नाइट्रेट,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$  अवक्षेपित हो जाता है। इसकी नाइट्रिक अम्ल से पुनः क्रिस्टलन करके, जल में निलम्बन कर, बेरियम कार्बोनेट से अभिक्रिया कराई जाती है। क्रियाफल का वाष्पीकरण कर अवक्षेप का ऐल्कोहॉल से निष्कर्षण करके यूरिया प्राप्त किया जाता है।



(2) व्होलर विधि से—पोटैशियम साइबानेट और अमोनियम सल्फेट के जलीय विलयन का जल-ऊष्मक पर वाष्पीकरण किया जाता है। इस प्रकार से प्राप्त

अमोनियम साइआनेट अन्तर्ग्रहण पुनर्विन्यास (Intramolecular rearrangement) द्वारा यूरिया में परिवर्तित हो जाता है।



अमोनियम साइआनेट                      यूरिया

यूरिया का निष्कर्षण एथिल एल्कोहॉल द्वारा किया जा सकता है, क्योंकि इसमें केवल यूरिया ही विलेय है। यह उत्क्रमणीय अभिक्रिया है और साम्य अवस्था स्थापित होने पर लगभग 5% अपरिवर्तित अमोनियम साइआनेट बचा रहता है।

(3) कार्बोनिल क्लोराइड से—कार्बोनिल क्लोराइड अमोनिया से क्रिया करके यूरिया बनाता है।



कार्बोनिल क्लोराइड      अमोनिया

यूरिया

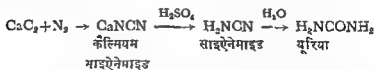
(4) कार्बन डाइऑक्साइड से—यूरिया के औद्योगिक उत्पादन के लिए द्रवित कार्बन डाइऑक्साइड और द्रवित अमोनिया को मिलाने से बने अमोनियम कार्बमेट को 35 वायुमंडल दाब पर  $130^\circ$ — $150^\circ$  से० पर गर्म किया जाता है।



अमोनियम कार्बमेट

यूरिया

(5) कैल्शियम साइऐनेमाइड से—आंशिक अम्लीय विलयन में साइऐनेमाइड के जल-अपघटन से भी यूरिया बनाया जा सकता है। कैल्शियम कार्बाइड और नाइट्रोजन को द्रुत-भट्टी में गर्म करके साइऐनेमाइड बनाया जाता है।



कैल्शियम

साइऐनेमाइड

यूरिया

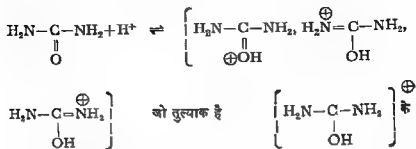
साइऐनेमाइड

**गुण भौतिक**—यह एक श्वेत ठोस क्रिस्टलीय पदार्थ है। इसका गलनांक  $132^\circ$  से० है। जल और गर्म एल्कोहॉल में यह अविलेय है परन्तु ईथर में अविलेय है।

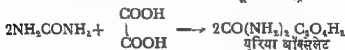
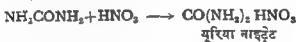
**रासायनिक** - (1) लवण बनाना—यूरिया एक दुर्बल क्षारक है और प्रबल अम्लों के साथ मयोग कर लवण बनाता है। यह साधारण ऐमाइड की अपेक्षा



अधिक प्रबल क्षारक है। इसका कारण घनायन का अनुनादी स्थायीकरण (resonance stabilisation) है जैसा नीचे दिखाया गया है—



इसकी आम्लिकता एक है और नाइट्रिक व ऑक्सेलिक अम्लों से क्रिया कर यूरिया नाइट्रेट व यूरिया ऑक्सेलेट बनाता है।



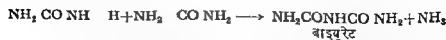
यूरिया नाइट्रेट व यूरिया ऑक्सेलेट जल में अल्पविलेय है।

(2) जल-अपघटन—अन्य ऐसिड-ऐमाइडों की तरह, तनु अम्लों, क्षारों व जल (100° से० से उच्च ताप पर) से यूरिया का भी जल-अपघटन होता है।



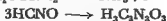
सोयाबीन (Soyabean) में पाये जाने वाले एन्जाइम यूरिएस (Urease) द्वारा भी यह परिवर्तन होता है। यह यूरिया के आकलन (estimation) की उचित व सही विधि है, विशेष रूप में रुधिर में यूरिया के आकलन के लिए।

(3) ऊष्मा का प्रभाव—(i) जब यूरिया को अकेले गर्म किया जाता है तब यह 155° से० पर पिघलता है और अमोनिया निकलती है तथा बाइयूरेट (biuret) नामक योगिक बनता है।

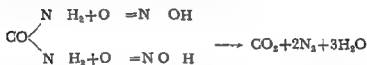


बाइयूरेट एक रंगहीन क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका गलनांक 190° से० होता है। इसका जलीय विलयन तनु कास्टिक सोडा विलयन और कॉपर सल्फेट विलयन की कुछ बूँदों के डालने पर गुलाबी रंग देता है। यह बाइयूरेट अभिक्रिया (Biuret reaction) कहलाती है।

(ii)  $175^{\circ}\text{से}^{\circ}$  से उच्च ताप पर यूरिया को तेजी से गर्म करने से अमोनिया निकलती है और साइऐनिक एसिड बनता है जो कि शीघ्रता से बहुलकीकृत हाकर साइआन्यूरिक एसिड (cyanuric acid) बनाता है।



(4) नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया—नाइट्रस अम्ल के साथ यूरिया क्रिया कर कार्बन डाइऑक्साइड, नाइट्रोजन और जल देता है।



(5) NaOBr के साथ अभिक्रिया—जब यूरिया क्षारीय सोडियम हाइपो-ब्रोमाइट के साथ अभिक्रिया करता है तो नाइट्रस अम्ल की भांति ही क्रिया होती है। नाइट्रोजन गैस मुक्त होती है यद्यपि मात्रात्मक मात्रा में नहीं।

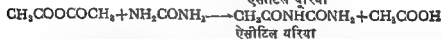


इस विधि से यूरिया का आकलन किया जा सकता है।

(6) ऐसिट क्लोराइड और ऐसिट ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया—ऐसिटिल क्लोराइड और ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ यूरिया क्रिया कर ऐसीटिल यूरिया बनाता है।

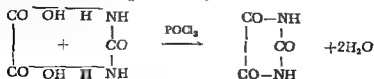


ऐसीटिल यूरिया

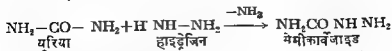


ऐसीटिल यूरिया

(7) डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया—फास्फोरस आक्सी-क्लोराइड की उपस्थिति में यूरिया डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया कर चक्रीय यौगिक, युराइड्स (Uricides) बनाता है। उदाहरणार्थ यह ऑक्सेलिक अम्ल के साथ क्रिया कर आक्सेलिल यूरिया बनाता है।



(8) हाइड्रेजिन से अभिक्रिया—यूरिया, हाइड्रेजिन से अभिक्रिया करके सेमीकार्बोजाइड (Semicarbazide) बनाता है।



उपयोग—(1) यूरिया विस्तृत मात्रा में नाइट्रोजन युक्त रासायनिक उर्वरक (Fertilizer) के रूप में प्रयुक्त होता है।

(2) यह फॉर्मैलिडहाइड के साथ यूरिया प्लास्टिक बनाता है जो कि इत्की जट्टरूप वस्तुओं के बनाने में प्रयुक्त होता है।

(3) आजकल यह हाइड्रेजिन के निर्माण में काम आता है।

(4) यह अनेक औषधियों के बनाने में काम आता है जैसे, वैरोनल (Veronal), यूरिया स्टिबामेन (Stibamine) जो कि कालाजर (Kalazar) बुखार के लिए प्रयुक्त होती है।

परीक्षण—(1) सान्द्र नाइट्रिक एसिड या ऑक्सेलिक अम्ल के सान्द्र विलयन के साथ यूरिया के जलीय विलयन की क्रिया कराने पर, यूरिया नाइट्रेट अथवा यूरिया ऑक्सेलेट के कारण श्वेत क्रिस्टलीय अवक्षेप आता है।

(2) केवल यूरिया को अथवा इसमें सोडा-लाइम मिलाकर गर्म करने से अमोनिया की गन्ध निकलती है और अवशेष बाइयूरेट परीक्षण देता है।

(3) अम्लीय सोडियम हाइपोब्रोमाइट से क्रिया करने पर यह नाइट्रोजन देता है।

(4) अम्लीय सोडियम नाइट्राइट विलयन के साथ गर्म करने पर यूरिया, कार्बन डाइ-ऑक्साइड और नाइट्रोजन निकालता है।

### प्रश्न

1. यूरिया को बनाने की प्रयोगशाला एवं औद्योगिक निर्माण विधि का वर्णन करो। इसके प्रमुख उपयोगों का उल्लेख करो। यूरिया का निम्न से क्या अभिक्रिया होती है —

(i)  $\text{HNO}_3$  (ii)  $\text{NaOH}$  (iii) सोडियम हाइपोब्रोमाइट

(iv) हाइड्रेजिन (v) फॉर्मैलिडहाइड

2. क्या होता है जबकि (संतुलित समीकरण दो)

(i) केवल यूरिया को गर्म किया जाता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971,

राज० पी०एम०टी०, 1975)

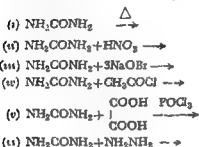
(ii) यूरिया के संतुष्ट विलयन की सान्द्र नाइट्रिक अम्ल से क्रिया होती है।

(iii) यूरिया को नाइट्रस अम्ल में अभिकृत कराया जाता है।

(iv) यूरिया की ऐसीटिल क्लोराइड से अभिक्रिया कराई जाती है।  
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

(v) यूरिया का HCl द्वारा जल-अपघटन कराया जाता है।  
(राज० पी०एम०टी०, 1974)

3 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए



4 (अ) यूरिया के बनाने की विधियाँ और प्रमुख उपयोग बताइए।  
(राज० पी०एम०टी०, 1972)

(ब) यूरिया के चार प्रमुख रासायनिक गुण दीजिए।  
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी० 1974)

5 (अ) निम्नलिखित पदार्थों से आप यूरिया किस प्रकार प्राप्त करेंगे ?

- (i) फॉस्जीन (ii) कैल्सियम कार्बाइड  
(iii) कार्बन डाइऑक्साइड (iv) एथिल कार्बोनेट

(ब) कैसे सिद्ध करेंगे कि यूरिया के अणु में (i) नाइट्रोजन और (ii) एक  $-\text{CONH}_2$  समुह उपस्थित है। उत्तर की पुष्टि में रासायनिक अभिक्रियाएँ तथा समीकरण दो।

6 (अ) यूरिया निम्न में किस प्रकार क्रिया करता है —

- (i) सोडियम हाइपोब्रोमाइट (ii) हाइड्रोजन (iii) मैलोनिक एस्टर  
(iv) ऐसीटिल क्लोराइड (v) ताप ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

(ब) आप यूरिया और ऐसेटामाइड में कैसे विभेद करेंगे ?

# ऐरोमैटिक यौगिक

(Aromatic Compounds)

बेन्जीन, ऐरोमैटिक श्रेणी का प्रमुख यौगिक है। इसको सर्वप्रथम 1825 ई० में फ़ैराडे नामक वैज्ञानिक ने प्राप्त किया। जिस प्रकार मेथेन से प्राप्त यौगिकों को ऐलिफैटिक यौगिक कहा जाता है, उसी प्रकार बेन्जीन से प्राप्त अथवा बेन्जीन से मिलते-जुलते यौगिकों को ऐरोमैटिक यौगिक कहते हैं। चूँकि इन यौगिकों में सुहावनी गन्ध होती है, अतः इन्हें ऐरोमैटिक यौगिक कहते हैं (ग्रीक भाषा में, ऐरोमा = सुहावनी गन्ध)। इन सब यौगिकों के अणुओं में छः कार्बन परमाणुओं की बन्द मृखला पाई जाती है। इनके गुण ऐलिफैटिक यौगिकों के गुणों से भिन्न होते हैं। ऐलिफैटिक यौगिकों के समान, ऐरोमैटिक यौगिकों में भी हाइड्रोजनकार्बन्स, ऐल्कोहॉल्स, ऐलिडहाइड्स कीटोन्स, ऐसिड्स आदि होते हैं। ऐरोमैटिक यौगिकों के कुछ प्ररूपी वर्ग नीचे दिए गए हैं :-

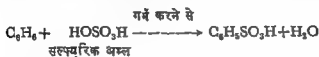
सारणी 20\*1 कुछ प्रमुख प्ररूपी ऐरोमैटिक यौगिक और उनके सूत्र

वर्ग	प्ररूपी सदस्य	सूत्र
1. हाइड्रोजनकार्बन्स	बेन्जीन, टॉलूईन	$C_6H_6, C_6H_5CH_3$
2. हैलोजन यौगिक	क्लोरो बेन्जीन ब्रोमो बेन्जीन क्लोरो टॉलूईन बेन्जिल क्लोराइड	$C_6H_5Cl$ $C_6H_5Br$ $Cl-C_6H_4-CH_3$ $C_6H_5CH_2Cl$
3. नाइट्रो यौगिक	नाइट्रो-बेन्जीन	$C_6H_5NO_2$
4. ऐमीनो यौगिक	ऐनिलीन	$C_6H_5NH_2$
5. हाइड्राक्सी यौगिक (फिनो- लिक व ऐल्कोहॉलिक)	फिनोल बेन्जिल ऐल्कोहॉल	$C_6H_5OH$ $C_6H_5CH_2OH$
6. ऐलिडहाइड्स व कीटोन्स	बेन्जैलिडहाइड ऐसिटोफीनोन	$C_6H_5CHO$ $CH_3COC_6H_5$
7. कार्बोक्सिलिक ऐसिड्स	बेन्जोइक ऐसिड	$C_6H_5COOH$
8. ऐसिड क्लोराइड	बेन्जोयल क्लोराइड	$C_6H_5COCl$
9. ऐमाइड	बेन्जैमाइड	$C_6H_5CONH_2$

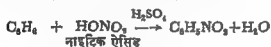
## ऐरोमैटिक यौगिकों के विशेष गुण (Characteristics) —

(i) ऐरोमैटिक पदार्थों में उनके समत ऐलिफैटिक यौगिकों से कार्बन की प्रतिशत मात्रा अधिक होती है। अतः ऐरोमैटिक यौगिकों को निकल पत्ती (nickel foil) पर जलाने से, ये घूर्णदार लौ देकर जलते हैं।

(ii) सल्फोनोकरण (Sulphonation)—सान्द्र  $H_2SO_4$  के साथ ऐरोमैटिक यौगिक साधारणतया सल्फोनिक ऐसिड्स बनाते हैं। न्यूक्लियस (बेन्जीन वलय-Benzene ring) का हाइड्रोजन परमाणु, सल्फोनिक ऐसिड समूह,  $-SO_3H$  द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है और प्रतिस्थापन की यह क्रिया सल्फोनोकरण कहलाती है। व्यावहारिक रूप में यह क्रिया ऐलिफैटिक रसायन में अज्ञात है।

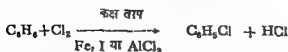


(iii) नाइट्रोकरण (Nitration)—ऐरोमैटिक यौगिकों की सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड और सल्फ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण से क्रिया कराने पर नाइट्रो-यौगिक बनते हैं। न्यूक्लियस के हाइड्रोजन परमाणु को नाइट्रो समूह ( $-NO_2$ ) द्वारा प्रतिस्थापन (Substitution) की इस विधि को नाइट्रोकरण कहते हैं।



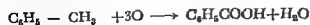
सल्फ्यूरिक ऐसिड एक निर्बलीकारक पदार्थ के रूप में क्रिया करता है। कभी-कभी सल्फ्यूरिक ऐसिड के अतिरिक्त अन्य ऐसिड्स भी प्रयुक्त होते हैं, जैसे मंशाल ऐसीटिक ऐसिड।

(iv) हैलोजेनीकरण (Halogenation)—ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स से क्लोरीन व ब्रोमीन, योगात्मक और प्रतिस्थापन (Addition and substitution) दोनों प्रकार के क्रियाफल देती हैं। लेकिन प्रतिस्थापन यौगिक अधिक सामान्य हैं।



(v) पार्श्व शृंखला वाले यौगिकों का ऑक्सीकरण—बेन्जीन वलय से जब कोई ऐलिक मूलक (अथवा उसका व्युत्पन्न) मलगित होता है, तो यह मलगित मूलक पार्श्व शृंखला (side chain) कहलाता है।

ऐरोमैटिक बलय से सतमित समस्त ऐल्किल पार्श्व शृंखला का सुगमता से  $-\text{COOH}$  समूह में ऑक्सीकरण हो सकता है लेकिन ऐलिफैटिक यौगिकों का इस प्रकार से ऑक्सीकरण बहुत कठिन है।



केन्द्रक पार्श्व शृंखला

बेन्जोइक एसिड

(टॉलूईन)



एथिल बेन्जीन



बेन्जिल ऐमीन

ऑक्सीकरण

नोट—उपरोक्त अभिक्रियाओं से स्पष्ट है कि पार्श्व शृंखला की प्रकृति बलम्बाई के अनपेक्षित यह सदैव ही  $-\text{COOH}$  समूह में ऑक्सीकृत हो जाती है।

(ii) हाइड्रॉक्सिल व्युत्पन्न—जब हाइड्रॉक्सिल ( $-\text{OH}$ ) समूह केन्द्रक में सीधा ही मलमित होता है तब यह फिनोलिक कहलाता है तथा ऐसे ऐरोमैटिक यौगिक फिनोल कहलाते हैं। लेकिन जब यह पार्श्व शृंखला में उपस्थित होता है तब यह ऐल्कोहॉल की भाँति क्रिया करता है। फिनोल्स के गुण अम्लीय होते हैं जबकि ऐल्कोहॉल्स के उदासीन।  $\text{FeCl}_3$  के विलयन से फिनोल्स हल्का बैंगनी रंग देते हैं जबकि ऐल्कोहॉल्स  $\text{FeCl}_3$  से क्रिया कराने पर कोई भी रंग नहीं देते हैं।



फिनोल

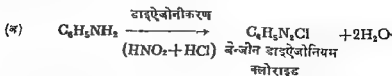
(अम्लीय)



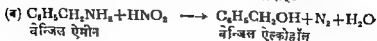
बेन्जिल ऐल्कोहॉल

(उदासीन)

(iii) ऐमीनो व्युत्पन्न (Amino derivatives)—ऐमीनो समूह ( $-\text{NH}_2$ ) या तो केन्द्रक के साथ सीधा ही बँधा होता है अथवा यह पार्श्व शृंखला में उपस्थित हो सकता है। जब  $-\text{NH}_2$  समूह पार्श्व शृंखला में होता है तब इसकी  $\text{HNO}_2$  से प्राथमिक ऐमीन्स के समान क्रिया होती है परन्तु जब यह केन्द्रक में उपस्थित होता है तब इसका डाइऐजोनीकरण (Diazotisation) होता है और डाइऐजोनियम यौगिक बनते हैं।



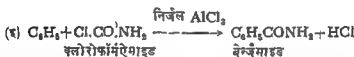
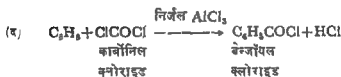
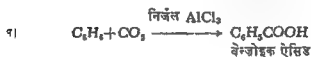
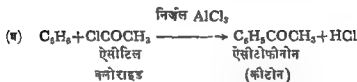
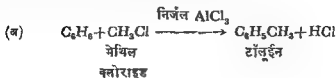
बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड



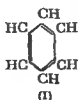
बेन्जिल ऐमीन

बेन्जिल ऐल्कोहॉल

(III) फ्रीडेल और काफ्ट्स की अभिक्रिया (Friedel-Craft's Reaction) — इस अभिक्रिया में ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स, निर्जल  $AlCl_3$  की उपस्थिति में अनेक ऐलिफैटिक व्युत्पन्नो और अन्य अभिकर्मको से क्रिया करके विविध प्रकार के ऐरोमैटिक योगिक बनाते हैं। इनमें से कुछ नीचे दिए गए हैं :



बेन्जीन और इसके व्युत्पन्नो का निरूपण (Representation of benzene and its derivatives)—बेन्जीन,  $C_6H_6$  समस्त ऐरोमैटिक योगिको का जन्मदाता माना जाता है क्योंकि इस हाइड्रोकार्बन से ये सब प्राप्त किए जा सकते हैं। बेन्जीन को निम्न संरचना सूत्र (कंकुले—Kekule) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है .



इसमें छः कार्बन परमाणुओं की बन्द श्रृंखला या वलय होती है जो एक ही तल में होते हैं और प्रत्येक कार्बन परमाणु से एक हाइड्रोजन का परमाणु बंधा



रहता है। द्रव्य में उपस्थित एकल और युग्म बंधों का एक एकान्तर क्रम होता है।

आजकल बेन्जीन को एक षट्भुज (hexagon), जिसमें एक वृत्त (circle) होता है, के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है (षट्क संरचना—Sextet structure)।



इस प्रकार के प्रदर्शन में बेन्जीन में उपस्थित समस्त छः कार्बन-कार्बन बंधों की तुल्यता को दृढ़ता मिलती है।

ऐरोमैटिक यौगिकों का नामकरण (Nomenclature)—यदि बेन्जीन के अणु में से एक हाइड्रोजन परमाणु हटा दिया जाए तो बचे हुए समूह ( $C_6H_5$ ) को फेनिल समूह कहते हैं और हाइड्रोजन परमाणु के स्थान में यदि X आ जाए तो  $C_6H_5X$  को मोनो-प्रतिस्थापित बेन्जीन कहते हैं। बेन्जीन के कुछ प्रमुख मोनो-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न व उनके मूल नीचे दिए गए हैं—



टॉलूईन



एथिल बेन्जीन



क्लोरोबेन्जीन



नाइट्रोबेन्जीन



ऐनिलीन



बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल



फिनोल



बेन्जैल्डिहाइड



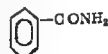
बेजोइक अम्ल



बेजिल ऐल्कोहॉल



बेजॉयल क्लोराइड



बेन्जैमाइड

बेन्जीन व्युत्पन्नो की समावयवता—चूँकि बेन्जीन एक सममित (symmetrical) द्रव्य है अर्थात् इसमें हाइड्रोजन के छहो परमाणु समान स्थिति में हैं, अतः  $C_6H_5X$  केवल एक ही रूप में स्थित होगा। इसलिये बेन्जीन के मोनोप्रतिस्थापित व्युत्पन्न कोई समावयवता नहीं दर्शाते।

द्वि-प्रतिस्थापित व्युत्पन्नो की समावयवता—जब बेन्जीन के दो हाइड्रोजन परमाणुओं को दो समान या असमान परमाणुओं या समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया

जाता है ता द्वि-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं। बन्जीन के द्वि-प्रतिस्थापित व्युत्पन्नो के तीन समावयवी रूप होते हैं जो एक-दूसरे के स्थान-समावयवी (position isomers) कहलाते हैं। ये निम्न प्रकार हैं :

(i) ऑर्थो (*o*-)—जब दो प्रतिस्थापी दो निकटवर्ती (adjacent) कार्बन परमाणुओं से मलगित होने हैं तो ऐसे व्युत्पन्नो को ऑर्थो द्वि-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न कहते हैं। उदाहरणार्थ



*o*-डाइक्लोरो बेंजीन



*o*-डाइमैथिल बेंजीन  
(*o*-जाइलीन)



*o*-हाइड्रोक्सी टॉलूईन  
(*o*-क्रीसॉल)

(ii) मेटा (*m*-)—जब दो प्रतिस्थापी ऐसे दो कार्बन परमाणुओं से बंधे हों जो एक-दूसरे में एक कार्बन परमाणु द्वारा पृथक (alternate) होते हैं तो ऐसे व्युत्पन्नो को मेटा द्विप्रतिस्थापित (*m*-disubstituted) व्युत्पन्न कहते हैं।



*m*-डाइनाइट्रोबेंजीन



*m*-डाइमैथिल बेंजीन  
(*m*-जाइलीन)



*m*-नाइट्रोफिनोल

(iii) पैरा (*p*-)—जब दो प्रतिस्थापी ऐसे दो कार्बन परमाणुओं से बंधे हों जो एक-दूसरे से दो कार्बन परमाणुओं द्वारा पृथक होते हैं अर्थात् विकर्णत अभिमुख कार्बन परमाणुओं पर मलगित होते हैं तो इस प्रकार प्राप्त व्युत्पन्न को पैरा द्वि-प्रतिस्थापित (*p*-disubstituted) व्युत्पन्न कहते हैं। उदाहरणार्थ,



*p*-डाइक्लोरो बेंजीन



*p*-डाइमैथिल बेंजीन  
(*p*-जाइलीन)



*p*-नाइट्रो फिनोल

त्रि प्रतिस्थापित व्युत्पन्नो की समावयवता—बेन्जीन वलय के कार्बन परमाणुओं से जब तीन प्रतिस्थापी बँधे होते हैं तब समावयवियों की संख्या इस पर निर्भर करती है, कि प्रतिस्थापी समान हैं अथवा भिन्न। यदि प्रतिस्थापी समान हैं तब केवल निम्न तीन अवस्थाएँ ही संभव हैं



1,2,3-ट्राइक्लोरो बेन्जीन  
या मूलाम ट्राइक्लोरो  
बेन्जीन



1,2,4-ट्राइक्लोरो बेन्जीन  
या असममित ट्राइक्लोरो  
बेन्जीन



1,2,5-ट्राइक्लोरो बेन्जीन  
या सममित ट्राइक्लोरो  
बेन्जीन

यदि तीन में से दो प्रतिस्थापी समान हों तब छः समावयवी संभव हैं।  
उदाहरणार्थ



1,2-ट्राइक्लोरो  
3-नाइट्रोबेन्जीन



1,2-ट्राइक्लोरो  
4-नाइट्रोबेन्जीन



1,3-ट्राइक्लोरो  
2-नाइट्रोबेन्जीन



1, 3-ट्राइक्लोरो  
5-नाइट्रोबेन्जीन



1, 3-ट्राइक्लोरो  
6-नाइट्रोबेन्जीन



1, 4-ट्राइक्लोरो  
2-नाइट्रोबेन्जीन

जब तीनों ही प्रतिस्थापी भिन्न होते हैं, तब दस समावयवी संभव हैं।

बेन्जीन वलय में प्रतिस्थापन—प्रतिस्थापन से प्राप्त क्रियाफलों के आधार पर बेन्जीन वलय से बाँधने योग्य समूहों को दो वर्गों में बाँटा जाता है अर्थात्, (i) वे समूह जो दूसरे प्रतिस्थापी का मुख्यतः मेटा स्थान पर भेजते हैं, और (ii) वे समूह जो प्रतिस्थापी को मुख्यतः आर्थो स्थान पर अथवा पैरा स्थान पर या दोनों स्थानों पर भेजते हैं। पहले वर्गों को मेटा अभिविन्यासी (orienting) समूह तथा बाद वाले को आर्थो, पैरा अभिविन्यासी समूह कहते हैं।

वेन्जीन वलय के प्रतिस्थापन के निर्धारण के लिए दो प्रमुख सरल नियम हैं :

(i) क्रम ब्राउन और गिबसन का नियम (The Crum Brown and Gibson's Rule)—इसके अनुसार यदि पहले से अभिक्रिया समूह (जैसे— $\text{CHO}$ ,  $\text{—COOH}$ ,  $\text{—NO}_2$ ,  $\text{—SO}_2\text{OH}$ ) हाइड्रोजन से एक यौगिक बनाता है जो कि सीधे ऑक्सीकरण द्वारा शीघ्रता से अपने सगत हाइड्रॉक्सी यौगिक में परिवर्तित हो जाए, तब दूसरा प्रतिस्थापी मेटा स्थान पर प्रवेश करेगा अन्यथा वह आर्थो व पैरा स्थानों को ग्रहण करेगा। मान लो कि एक समूह A केन्द्र में पहले से ही उपस्थित है, इसका हाइड्राइड (HA) सीधे ही हाइड्रॉक्सी यौगिक (HAO) में ऑक्सीकृत हो जाता है, तब समूह A मेटा लक्ष्यीय है। यदि HA सीधे ही HAO में ऑक्सीकृत नहीं होता है, तब समूह A आर्थो और पैरा लक्ष्यीय है। नाइट्रो वेन्जीन का उदाहरण लो। यहाँ A नाइट्रो समूह है, तब HA है  $\text{HNO}_2$ , अब  $\text{HNO}_2$  सीधे ही  $\text{HNO}_3$  (HAO) में ऑक्सीकृत किया जा सकता है। इसलिए नाइट्रो समूह मेटा लक्ष्यीय है। फिनोल में OH समूह A है, तब HA  $\text{H}_2\text{O}$  होगा।  $\text{H}_2\text{O}$  सीधे ही  $\text{H}_2\text{O}_2$  में ऑक्सीकृत नहीं किया जा सकता है। अतः OH समूह आर्थो और पैरा लक्ष्यीय है। इस नियम में अपवाद (exceptions) हैं क्योंकि सीधे ऑक्सीकरण के तात्पर्य का निर्णय लेने में कठिनाई उत्पन्न होती है।

कुछ साधारण प्रतिस्थपियों के द्वारा इस निर्णय का प्रदर्शन नीचे किया गया है।

A	(X) Br, Cl या I	<sup>3</sup> OH	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> OH	COOH	CHO
HA	HX	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HCOOH	HCHO
HAO	HXO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> O	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCOOH
प्रभाव	o-और p-	o-और p-	o और p-	o-और po-	m-	m-	m-	m-

(ii) हैमिक इलिंगवर्थ का नियम (Hammick Illingworth's rule)—इन् वंज्ञानिकों ने 1930 ई० में बताया कि एक यौगिक,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{XY}$  में जब X, Y को अपेक्षा उच्चतर आवर्ती वर्ग (periodic group) में है अथवा यदि उसी वर्ग में है तथा इसका परमाणु भार कम है, तब समूह XY मेटा लक्ष्यीय होगा। अन्य सभी

स्थितियों में या जब प्रतिस्थापी को केवल एक ही परमाणु से प्रदर्शित करते हैं (जैसे  $C_6H_5X$  में), तब आर्थो, पैरा प्रतिस्थापन होता है। यह निम्न सरल उदाहरणों से प्रदर्शित किया जाता है —

यौगिक	X और इसका आवर्त तालिका में वर्ग	Y और इसका आवर्त तालिका में वर्ग	लक्ष्यीय प्रभाव
$C_6H_5NO_2$	N वर्ग V	O वर्ग VI	मेटा
$C_6H_5NH_2$	N वर्ग V	H वर्ग I	आर्थो पैरा
$C_6H_5Br$	Br वर्ग VII	—	आर्थो पैरा
$C_6H_5OH$	O वर्ग VI	H वर्ग I	आर्थो पैरा
$C_6H_5CN$	C वर्ग IV	N वर्ग V	मेटा
$C_6H_5SO_3H$	S (परमाणु भार 32) वर्ग VI	O (परमाणु भार 16) वर्ग VI	मेटा

समूहों की लक्ष्यीय शक्ति निम्न क्रम में है :—

*o*-, *p*-लक्ष्यीय प्रतिस्थापियों के लिए :



*m*-लक्ष्यीय प्रतिस्थापियों के लिए :



और नामान्य प्रतिस्थापियों के लिए :



प्रश्न

1. ऐरोमैटिक यौगिकों के विशेष गुणों पर संक्षेप में एक टिप्पणी लिखिए।

2 निम्न पर मक्षेप टिप्पणी लिखो :—

- (अ) सल्फोरीकरण (ब) नाइट्रीकरण (स) हैलोजेनीकरण  
(द) फ्रीडेल और काफ्टन की अभिक्रिया ।

3. क्रम ब्राउन के नियम और हैमिक इलिमवर्थ के नियम पर टिप्पणी लिखो ।

4 निम्न यौगिकों के कितने समावयवी सम्भव हैं —

68381

- (i) मोनोप्रतिस्थापी बेन्जीन,  
(ii) डाइप्रतिस्थापी बेन्जीन,  
(iii) ट्राइप्रतिस्थापी बेन्जीन ।

5. क्रम ब्राउन के नियम का उल्लेख करो । इस नियम की सहायता से केन्द्रक में पहले से उपस्थित निम्न समूहों पर अभिविन्यास अभाव बताओ —

- (i) Cl (ii) CHO (iii) COOH (iv) NH<sub>2</sub> (v) SO<sub>3</sub>H  
(vi) CH<sub>3</sub> (vii) CH<sub>3</sub>Cl (viii) NO<sub>2</sub> (ix) CN (x) OH.

## कोयला और कोलतार का आसवन

(Distillation of Coal and Coal Tar)

कोयले का भजक आसवन (Descriptive Distillation) बिटुमेनी (Bituminous) कोयले (जिसमें लगभग 32-40% वाष्पशील पदार्थ होते हैं) का वायु की अनुपस्थिति में  $1000^{\circ}$  से० से ऊँचे ताप पर भजक आसवन करने से निम्न मुख्य क्रियाफल प्राप्त होते हैं

- (i) कोल गैस (कोयले के भार की लगभग 17%)
- (ii) अमोनिकल लिक्वर (कोयले के भार का लगभग 9%)
- (iii) कोलतार (कोयले के भार का लगभग 4-5%)
- (iv) कोक (लगभग 70%)

आसवन से प्राप्त गर्म कोल गैस को जल में डूबे हुए व ठण्डे किए हुए अनेक पाइपों (pipes) में से प्रवाहित किया जाता है। ठण्डा होने पर जैसे ही ताप गिरता है, टार व गैस सिकर एकत्रित हो जाते हैं। इनको बड़ी टकियों में ले जाया जाता है, जहाँ इनकी पृथक् दो तह बन जाती हैं। ऊपर वाली तह में गैसीय लिक्वर और अमोनिकल लिक्वर (इसमें अमोनियम कार्बोनेट, अमोनियम सल्फाइड, अमोनियम हाइड्रॉसल्फाइड आदि होते हैं) होते हैं। इससे अमोनियम लवणों का आसानी से औद्योगिक निर्माण किया जा सकता है। टकी के नीचे वाली तह में काला, गाढ़ा, दुर्गन्धयुक्त तैलीय द्रव्य होता है। इसका आपेक्षिक घनत्व 1.1 से 1.2 है और इसे कोलतार कहते हैं। इससे अनेक महत्वपूर्ण उद्योगों में काम आने वाले पदार्थ प्राप्त किये जाते हैं, जैसे रजक पदार्थ (dyes), औषधियाँ (drugs), इत्र (perfumes), विस्फोटक (explosives), फोटो की सामग्री (photo goods) आदि। एक टन कोयले से लगभग 15 गैलन कोलतार प्राप्त होता है।

कोलतार के आसवन से उपयोगी त्रियाफल प्राप्त होते हैं। सभी उन्नतिशील देशों में यह एक बड़ा उद्योग है। कलकत्ता के गैस कारखानों व जमशेदपुर की काक

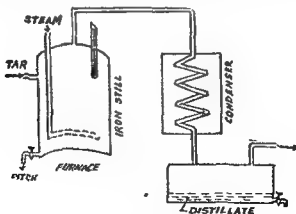
भट्टियों में बहुत अधिक मात्रा में कोलतार बनता है। लेकिन इससे रजक पदार्थों, ओपधियों, विस्फोटक पदार्थों आदि के बनाने में विशेष ध्यान नहीं दिया गया है। भारत में अभी औद्योगिकीकरण का विकास हो रहा है। अतः अपने देश में कोलतार उद्योग का भविष्य बहुत उज्ज्वल है।

**कोलतार का प्रभाजी आसवन (Fractional Distillation)**—कोयले के भजक आसवन द्वारा कोल् गैस के औद्योगिक अथवा कोक के व्यापारिक निर्माण में कोलतार एक उपजात रूप में प्राप्त होता है। कोलतार के प्रभाजी आसवन से अनेकों वाष्पशील क्रियाफल प्राप्त होते हैं। यह अत्यन्त जटिल मिश्रण है जिनमें उदासीन, बेसिक तथा अम्लीय सभी प्रकार के पदार्थ होते हैं।

- (i) उदासीन पदार्थों में ऐरोमैटिक श्रेणी के हाइड्रोकार्बन्स होते हैं।
- (ii) बेसिक पदार्थों में पिरिडीन (pyridine), क्विनोलीन (quinoline) और उनके समजात होते हैं।
- (iii) अम्लीय पदार्थों में फिनोल्स आदि होते हैं।

कोलतार के विभिन्न भागों को (अ) प्रभाजी आसवन (ब) रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा पृथक् किया जाता है।

कोलतार को एक लोहे के भभके (Iron still) या स्टिर्टेंट में गर्म किया जाता है। इस प्रकार से निकले वाष्प को जल में डुबोई हुई लम्बी लोहे अथवा लौह की कुण्डलियों में सघनित कर लिया जाता है और आसुत द्रव भिन्न-भिन्न अंशों में एकत्रित कर लेते हैं। तापमापी से अथवा आसुत के गुणों से, यह निश्चय किया



चित्र 21\*1. कोलतार का आसवन

जाता है कि कब और किस ताप पर ग्राही (receiver) को बदला जाना चाहिए। आसवन सयंत्र की पूर्ण व्यवस्था चित्र 21.1 में दिखाई गई है।



कोस्तार के प्रभाजी आसवन में प्राप्त प्रमुख भाग, उनकी मात्राएँ एवं मौलिक अंशों का विवरण नीचे दिया गया है।

भाग	आसवन का ताप	अनुमानित प्राप्ति%	समग्र आपेक्षिक घनत्व	मौलिक अंश
(i) हल्का तेल	170° सें० तक	8	0.92,	बेन्जीन, टॉलूईन, जाइलिन आदि।
(ii) मध्यम तेल	170°-230° सें०	8-10	1.01	फिनोल व नैफथेलीन
(iii) भारी तेल	230°-270° सें०	8-10	1.04	किमोलम
(iv) ऐन्थ्रासीन तेल या हुरा तेल	270°-400° सें०	16-20	1.10	ऐन्थ्रामीन, फिनन्थ्रीन
(v) कोलतार पिच	रिटार्ट में अवशेष बचा रहता है।	50-60	—	कार्बन

उपरोक्त भागों के सब मौलिक अंशों का पूर्णरूपेण पृथक्करण किया जाता है।

(i) हल्के तेल से बेन्जीन व उसके समजातों का नियोजन (Isolation)—हल्के तेल में साधारणतया बेन्जीन, टॉलूईन, जाइलिन के साथ-साथ पिरिडीन व फिनोल जादि की कुछ बमिक और अम्लीय अशुद्धियाँ होती हैं। बेसिक अशुद्धियाँ हटाने के लिए, इसकी सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐमिड से अभिक्रिया कराई जाती है और उसके पश्चात् NaOH विलयन में अच्छी प्रकार धोया जाता है जिससे फिनोल व सल्फ्यूरिक अम्ल का आधिक्य हट जाता है। इसके बाद उदासीन करने के लिए जल से धोया जाता है और लम्बे प्रभाजक स्तम्भ (fractionating column) लगे भाप तापित (steam heated) सोहे के भ्रंके में, इसका पुनः आसवन किया जाता है। ताप के अनुसार आसुत निम्न तीन भागों में एकत्रित कर लिया जाता है।

नाम	ताप	मौलिक अंश
(i) 90's बेन्जीन	100° सें० से कम	84% बेन्जीन 13% टॉलूईन 3% जाइलिन
(ii) 50 s बेन्जीन	100°-140° सें०	46% बेन्जीन और जेप टॉलूईन व जाइलिन
(iii) विलायक नैफथा	140°-170° सें०	जाइलिन

90's का तात्पर्य है कि इसके 100 मिली आयतन का 100° सें० से कम ताप पर आसवन करने में 90 मिली आसुत प्राप्त होता है। 90's बेन्जीन का पुनः

प्रभाजी आसवन किया जाता है।  $80^{\circ}$ — $82^{\circ}$  से० ताप के बीच प्राप्त होने वाली बेन्जीन पर्याप्त शुद्ध होती है। इसमें अल्प मात्रा में थॉलूईन व थायोफिन (thiophene) भी होते हैं। आसुत को हिमकारी मिश्रण (freezing mixture) में ठण्डा किया जाता है।  $54^{\circ}$  में० पर बेन्जीन ठोस बनकर अन्य द्रवित शुद्धियों से पृथक् हो जाती है।

पदार्थ	बुझनांक
बेन्जीन	$80^{\circ}$ में०
थॉलूईन	$110^{\circ}$ से०
जाइलिन	$140^{\circ}$ में०

(ii) मध्यम तेल—मध्यम तेल में मुख्यतः नैफथेलीन और फिनोल्स होते हैं। फिनोल्स को विनिय करने के लिए मध्यम तेल में मोडियस हाइड्रोक्साइड विलयन मिलाया जाता है जिसमें कच्चा फिनोल्स (crude phenol) पृथक् हो जाता है। कच्चे फिनोल्स का प्रभाजन (fractionation) करने से शुद्ध फिनोल्स के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

क्षारीय द्रव को पृथक् करके तल का सांद्रण किया जाता है ताकि उसका कुछ भाग क्रिस्टलीकृत होकर नैफथेलीन देता है। बचे हुए द्रव (liquor) का पुनः आसवन किया जाता है। पहले आसवन द्वारा अक्रिस्टलीय योग्य तेल को अलग कर लिया जाता है और इसके पश्चात् आसुत जम कर शुद्ध फिनोल्स के घमकीले व नुकीले क्रिस्टल देता है।

(iii) भारी तेल—इसको शुद्ध नहीं किया जाता है और यह इसी प्रकार उपयोग में लिया जाता है। यह मुख्यतः लकड़ी के फंजाई (fungi) व दीमक (termites) से परिरक्षण (preservation) में उपयुक्त होता है।

(iv) एन्थ्रासीन तेल या हरा तेल—इसको पड़ा रहने दिया जाने से एक भूरे रंग का क्रिस्टलीय पदार्थ निक्षेपित (deposit) हो जाता है जिसमें एन्थ्रासीन, फिर्नेन्थ्रीन आदि होते हैं। इसका छानकर, विलायक नैफथा में घो लिया जाता है। इस प्रकार लगभग 50% एन्थ्रासीन प्रयुक्त हो जाता है जिसको ऊर्ध्वपातन या भारीय आसवन द्वारा शुद्ध किया जाता है। कुछ रजक पदार्थों के बनाने में भी एन्थ्रासीन उपयोग में आता है।

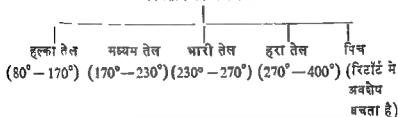
(v) पिच—रिटार्ट में बचे काले अवशेष को पिच कहते हैं। यह सड़कें बनाने, पेन्ट्स (paints) बनाने और जलसह (water proofing) करने में उपयोगी है।

प्रथम विश्व युद्ध तक जर्मनी तारकोल उद्योग में सर्वप्रथम था तथा उसका एकाधिकार था। उसके बाद संयुक्त राज्य अमेरिका में कोल तार बनाने की

शीघ्रता से बढ़ि हुई और एक प्रमुख उद्योग बना। आजकल संसार में कोलतार बनाने वाले देशों में भारत का नवा स्थान है।

कोलतार उद्योग के मुख्य उपजात रजक पदार्थ, जीपधिया और विस्फोटक पदार्थ हैं। कोयले का वाहृत्य होने के कारण हमारे देश में भी कोलतार उद्योग के विस्तार की काफी सम्भावना है।

### पुनरावर्तन कोलतार का आसवन



बेन्जीन व अन्य हाइड्रोकार्बन्स बनाने के लिए केवल हल्का तेल महत्वपूर्ण है। बेन्जीन को अशुद्धियाँ हटाने के लिए सान्द्र  $H_2SO_4$  से और अम्लीय अशुद्धियों को हटाने के लिए जलीय  $NaOH$  विलयन में धोया जाता है। जल में धोकर इसका प्रभाजी स्तम्भ में प्रभावित किया जाता है। इस प्रकार अपेक्षाकृत शुद्ध बेन्जीन (क्वथनांक 80°), टॉलूईन (क्वथनांक 110°) तथा जाइलिन (क्वथनांक 140°) प्राप्त होता है और सामान्य उपभोगों के लिए प्रयुक्त होते हैं।

### प्रश्न

1. कोलतार के प्रभाजी आसवन पर एक पूर्ण टिप्पणी लिखिए।  
(उदयपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)
2. कोयले के आसवन का वर्णन करो। कोलतार से बेन्जीन व टॉलूईन कैसे प्राप्त किये जाते हैं?
3. कोलतार आसवन के मध्यम तेल अंश से फिनोल कैसे प्राप्त किया जाता है?
4. कोलतार का प्रभाजी आसवन करने पर प्राप्त होने वाले मुख्य अंश और मुख्य पदार्थ क्या हैं? इस आसवन में प्राप्त बेन्जीन, नैफथेलीन और कार्बोलिक अम्ल को शुद्ध अवस्था में कैसे प्राप्त करेंगे?

बेन्जीन से किस प्रकार नोइट्रोबेन्जीन, टॉलूईन, ऐनिलीन और फिनोल को प्राप्त किया जा सकता है? अपने उत्तर में उचित रासायनिक समीकरणों को भी लिखिये।  
(राज० पी०एम०टी०, 1972)

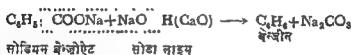
## बेन्जीन

(Benzene)

सर्वप्रथम फेराडे नामक वैज्ञानिक ने 1825 ई० में बेन्जीन बनाई। उन्होंने इसका, प्राकृतिक साधनों से प्राप्त संपीड़ित (compressed) दीपक गैस (illuminating gas) के सिलिन्डरों से विभोजन (isolation) किया। 1845 ई० में हॉफमान नामक वैज्ञानिक ने बेन्जीन को कोलतार से पाया। आज भी बेन्जीन व उसके व्युत्पन्नों को प्राप्त करने का मुख्य स्रोत कोलतार है।

बनाना—बेन्जीन निम्नलिखित विधियों में से किसी भी एक विधि द्वारा बनाई जा सकती है :

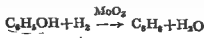
(i) प्रयोगशाला विधि—बेन्जीन को प्रयोगशाला में बनाने के लिए, बेन्जोइक एसिड में क्षार अथवा सोडा लाइम मिलाकर, शुष्क आगवन किया जाता है (गुलना करो, सोडियम एसोटेट और मोडियम प्रोपियोनेट से क्रमानुसार मेथेन और एथेन बनना)।



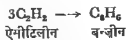
(ii) फिनोल से—फिनोल का जिक की धूल के साथ आगवन करने से भी बेन्जीन बनती है।



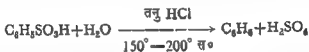
फिशर ने 1932 ई० में फिनोल से बेन्जीन बनाने की एक और विधि बतलाई। फिनोल की, वायुमंडल दाब और मोलिब्डेनम ऑक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन से क्रिया कराने पर बेन्जीन बनती है।



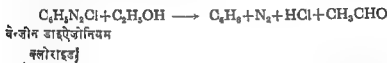
(iii) ऐसीटिलीन से—ऐसीटिलीन का मद लाल तप्त नली में से प्रवाहित करने पर, यह बन्जीन में परिवर्तित हो जाती है।



(iv) बन्जीन सल्फोनिक एसिड के जल-अपघटन से—जब बन्जीन सल्फोनिक एसिड,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  का तनु हाइड्रोक्लोरिक एसिड के साथ  $150^\circ - 200^\circ$  से० पर गरम किया जाता है, तब सल्फोनिक समूह ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) का हाइड्राजन द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है।



(v) बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड से—जब बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड को एथिल ऐल्कोहॉल के साथ उबाला जाता है, तो यह अपघटित होकर बेन्जीन देता है।



(vi) कोलतार से—कोलतार के आसवन से प्राप्त हल्के तेल से बेन्जीन औद्योगिक मात्रा में बनाई जाता है। कोलतार से प्राप्त बन्जीन (ब्व०  $80^\circ$  से०) में कुछ मात्रा में थायोफिन ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  ब्व०  $84^\circ$  से०) भी होता है तथा इनके ब्वथनाक भी बहुत निकट होते हैं। अतः आसवन द्वारा इनको पृथक् नहीं किया जा सकता। इनके पुष्ककरण के लिए ठण्डा व सांद्र सल्फ्यूरिक एसिड मिलाकर हिचाया जाता है। बेन्जीन की अपेक्षा थायोफिन का सल्फोनीकरण शीघ्रता से हो जाता है। इस प्रकार सल्फोनीकृत थायोफिन एसिड में विलेय हो जाता है, जिसे पृथक् कर लिया जाता है।

**गुण भौतिक**—बेन्जीन एक रंगहीन द्रव है। इसका ब्वथनाक  $80^\circ$  में० है। इसमें एक विशेष प्रकार की गंध होती है। यह घुलनशील तो देकर जलसी है जो कि ऐरोमैटिक यौगिकों की विशेषता है तथा ऐलिफैटिक यौगिकों में नहीं होती है। यह विशेषता ऐरोमैटिक यौगिकों में कार्बन की अधिक मात्रा के कारण होती है। बेन्जीन जल में अविलेय है लेकिन ईथर व ऐल्कोहॉल में सब अनुपातों में विलेय है।

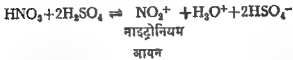
**रासायनिक**—

**इलेक्ट्रोफिलिक ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन**—ऐरोमैटिक यौगिक प्रत्येक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दर्शाते हैं। इन अभिक्रियाओं में बेन्जीन चलय इलेक्ट्रॉन के स्रोत (अर्थात् बेस) का कार्य करती है। जिन यौगिकों से ऐरोमैटिक यौगिक अभिक्रिया करते हैं,

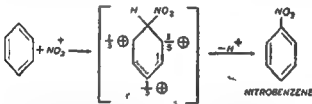


अब हम यहाँ पर ऐरोमैटिक यौगिकों की कुछ प्रमुख प्रतिस्थापन, अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों का वर्णन करेंगे।

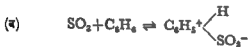
1. नाइट्रोकरण की क्रियाविधि—यह विधि नाइट्रोनियम आयन ( $\text{NO}_2^+$ ) इलेक्ट्रोफिल के आक्रमण के कारण होती है। नाइट्रोनियम आयन सान्द्र सल्फ्यूरिक और सान्द्र नाइट्रिक अम्लों के मिलाने से बनता है।



उपरोक्त अभिक्रिया में प्राप्त नाइट्रोनियम आयन ऐरोमैटिक वलय पर आक्रमण करता है और धनायन माध्यमिक जाति द्वारा नाइट्रो यौगिक बनाता है।



2. सल्फोनीकरण की क्रियाविधि—इस विधि में वास्तविक रूप से सल्फोनीकरण  $\text{SO}_2$  अणु द्वारा होता है।  $\text{SO}_2$  अणु में, उदासीन होते हुए भी, एक शक्तिशाली इलेक्ट्रोफिलिक सल्फर परमाणु होता है।



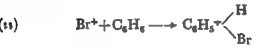
बेन्जीन सल्फोनिक  
अम्ल

3. हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि—हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि कुछ जटिल होती है, कारण कि हैलोजेन ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों से क्रिया कर जटिल यौगिक बनाता है। फिर भी यहाँ हम इसकी क्रियाविधि भी उसी प्रकार से समझाएँगे जैसा कि ऊपर की अभिक्रियाओं में समझाया है। हैलोजेनीकरण में सामान्यतः धात्विक हैलाइड उत्प्रेरक का कार्य करते हैं। इन उत्प्रेरकों (जैसे  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  या

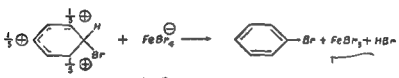
ZnCl<sub>2</sub> आदि) में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की क्षमता होती है। य हैनोजेन-हैलोजेन बन्ध का निम्न प्रकार ध्रुवण कर देते हैं —



हम यहा ब्रोमीनीकरण की क्रियाविधि का उद्धरण करेंगे। क्रिया निम्न पदो में होती है :



(iii)

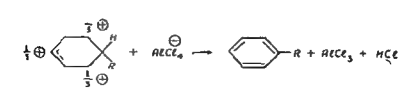
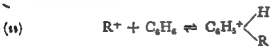


हैलोजेनो की अभिक्रिया क्षमता में निम्न क्रम होता है :



फ्लोरीनीकरण, फ्लोरीन के अत्यधिक क्रियाशील होने के कारण, अप्रत्यक्ष रूप से किया जाता है। आयोडीन अधिकांश स्थितियों में अक्रियाशील होती है।

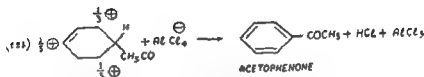
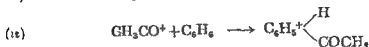
4. ऐल्किलीकरण की क्रियाविधि : फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया—अभिक्रिया निम्न पदो में होती है :—



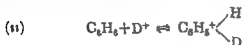
5. ऐसिलीकरण (Acylation) की क्रियाविधि—ऐसिल हैलाइड, RCOCl या ऐनहाइड्राइड,  $\begin{matrix} \text{RCO} \\ \text{RCO} \end{matrix} \text{O}$  प्रायः ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक के रूप में



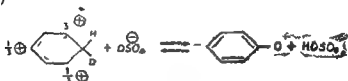
प्रयुक्त होते हैं।  $AlCl_3$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :



6. ड्यूटरीकरण (Deuteration) की क्रियाविधि—यदि ड्यूट्रो सल्फ्यूरिक अम्ल से क्रिया कराई जाए तो अनेक ऐरोमैटिक यौगिकों के वलीय हाइड्रोजन परमाणुओं का ड्यूटेरियम द्वारा प्रतिस्थापन किया जा सकता है। क्रियाविधि अत्यंत इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों के समान ही होती है।



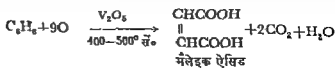
(iii)



सल्फोनीकरण की अपेक्षा ड्यूटरीकरण काफी साधारण परिस्थितियों में ही हो जाता है।

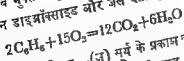
प्रमुख अभिक्रियाओं की क्रियाविधि देने के पश्चात् अब हम यहाँ पर बेन्जीन के रासायनिक गुणों का वर्णन करेंगे।

(1) ऑक्सीकरण—(अ) सौम्य ऐसिड व क्षारीय  $KMnO_4$  से बेन्जीन का सरलता से ऑक्सीकरण नहीं होता है। यद्यपि, गर्म  $V_2O_5$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में बेन्जीन ऑक्सीकृत होकर मलैडिक ऐसिड (Malic Acid) देती है।

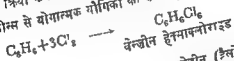


बेन्जीन

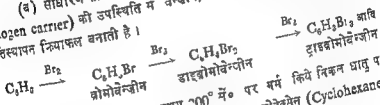
(व) इसको जब मुक्त वायु के आधिक्य में जलाया जाता है, तब यह ऑक्सीकृत होकर कार्बन डाइऑक्साइड और जल देती है।



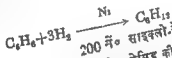
(2) हैलोजेन्स से अभिक्रिया—(अ) सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन व ब्रोमीन, बेन्जीन में क्रिया करके बेन्जीन हेक्साक्लोराइड या हेक्साब्रोमाइड बनाते हैं (तुलना करो, ऐल्कीन्स से योगात्मक योगिकों का बनाना)।



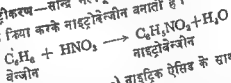
(ब) साधारण ताप पर लोह,  $AlCl_3$  या आयोडीन (हैलोजेन वाहक—halogen carrier) की उपस्थिति में बेन्जीन, क्लोरीन व ब्रोमीन से क्रिया करके प्रतिस्थापन क्रियाफल बनाती है।



(3) हाइड्रोजनीकरण—लगभग  $200^\circ$  में पर गर्म किये निम्न धातु पर बेन्जीन व हाइड्रोजन के वाष्प प्रवाहित करने से साइक्लोहेक्सेन (Cyclohexane) प्राप्त होती है।

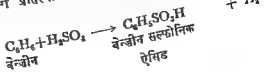


(4) नाइट्रिकरण—सान्द्र सल्फ्यूरिक एसिड की उपस्थिति में बेन्जीन सान्द्र नाइट्रिक एसिड से क्रिया करके नाइट्रोबेन्जीन बनाती है।



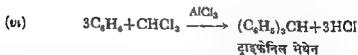
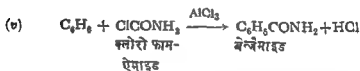
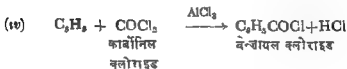
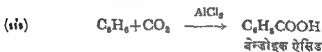
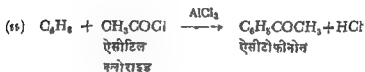
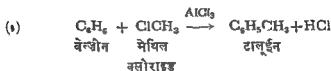
उच्च ताप पर सघूम (Fuming) नाइट्रिक एसिड के साथ मेटा डाइनाइट्रोबेन्जीन,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , बनती है।

(5) सल्फोनीकरण—सान्द्र सल्फ्यूरिक एसिड के साथ गर्म करने से बेन्जीन सल्फोनिक एसिड बनता है। इसमें एक हाइड्रोजन परमाणु, सल्फोनिक समूह  $(-SO_3H)$  द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है और इस क्रिया को सल्फोनीकरण कहते हैं।

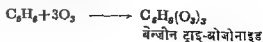


सघन सल्फ्यूरिक एसिड के साथ क्रिया कराने पर बेन्ज़ीन, बेन्ज़ीन डाइ-सल्फोनिक ऐमिड,  $C_6H_4(SO_3H)_2$  बनाती है जो कि मेटा व्युत्पन्न है।

(6) फ्रीडेल और काफ्ट्स की अभिक्रिया—निर्जल  $AlCl_3$  की उपस्थिति में बेन्ज़ीन अनेक कार्बनिक व अकार्बनिक पदार्थों से क्रिया करके बड़ी संख्या में व्युत्पन्न बनाती है।

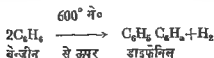


(7) ओज़ोन से अभिक्रिया—बेन्ज़ीन, ओज़ोन से क्रिया करके बेन्ज़ीन ट्राइ-ओज़ोनाइड बनाती है। यह एक योगात्मक यौगिक है।



यह अभिक्रिया बेन्ज़ीन में तीन युग्म-बन्धों की उपस्थिति प्रदर्शित करती है।

(8) ताप-अपघटन (Pyrolysis)— $600^{\circ}\text{C}$  पर गंध की बई लोहे की नली में से जब बेन्जीन के वाष्प प्रवाहित किये जाते हैं तब बेन्जीन का ताप-अपघटन हो जाता है और मुख्यतया डाइफेनिल प्राप्त होता है।



बेन्जीन की संरचना—कैकुले के अनुसार बेन्जीन के अणु में एक सम षट्कोणीय (regular hexagonal) बलय होती है, जिसके छ किनारों पर छ कार्बन परमाणु वितरित होने हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु से एक एक हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा होता है जैसा नीचे दिखाया गया है। इस व्यवस्था में एकान्तर (alternate) एकल और युग्म बन्ध लगाकर कार्बन की चतुःसंयोजकता की पूर्ति की जाती है।



कैकुले ने बाद में यह भी समझाया कि बेन्जीन केन्द्रक में एकान्तर एकल और युग्म-बन्ध की दोनों स्थितियाँ एक-दूसरे में परिवर्तित होती रहती हैं जैसा निम्न वर्णित है।



इसी से बेन्जीन का अणु अनुनाद (resonance) प्रदर्शित करता है, जिससे इसमें अदम्य स्थिरता पाई जाती है। अनुनादी संरचना के कारण ही बेन्जीन के छहों कार्बन परमाणु एक-दूसरे के तुल्य होते हैं एवं सभी C—C बन्ध सम्बाह्या समान अर्थात्  $1.39 \text{ \AA}$  हैं। बेन्जीन के अणु के निरूपण की आधुनिकतम धारणा निम्न है —



बेन्जीन के उपयोग—(1) यह बसा, रेजिन, गंधक, आयोडीन आदि के लिए विलायक के रूप में प्रयुक्त होती है।

(ii) यह निर्जल धुलाई में काम आती है।

(iii) यह नाइट्रोवेन्जीन रजक, औषधियाँ आदि के निर्माण में काम आती है।

(iv) यह मोटर ईंधन (motor fuel वेन्जील) के लिए भी काम आती है।

फेनिल और ऐरिल मूलक (Phenyl and Aryl radicals)—एक-संयोजक मूलक ( $C_6H_5-$ ), फेनिल मूलक कहलाता है।

सामान्यतया एक-संयोजक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन मूलकों को ऐरिल मूलक कहते हैं।

### प्रश्न

1 वेन्जीन का बनाना गुण तथा उपयोग लिखो। इसका संरचना सूत्र बताओ।

2 वेन्जीन का मूल स्रोत क्या है और उससे यह कैसे प्राप्त की जाती है? ऐलिकेटिक हाइड्रोकार्बन से यह कैसे भिन्न है?

3 वेन्जीन से निम्न यौगिक कैसे प्राप्त करेंगे —

(अ) टॉलूईन (ब) नाइट्रोवेन्जीन, (स) वेन्जिलिहाइड्रड ? प्रयोगात्मक विवरण दो।

4 (अ) निम्न पर मक्षप में टिप्पणी लिखो

(i) पार्श्व शृंखला, (ii) फ्रीडेन-काफ्टस की अभिक्रिया (iii) बुट्स-फिटिंग की अभिक्रिया।

(ब) निम्न परिवर्तन कैसे होंगे —

(अ) फिनोल से वेन्जीन, (ब) टॉलूईन से वेन्जीन ?

5. (अ) वेन्जीन के बनाने की एक विधि व तीन प्रमुख रासायनिक गुणों का वर्णन कीजिए। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(ब) क्या होता है जबकि —

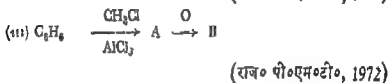
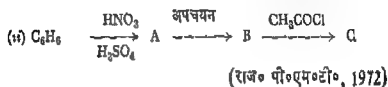
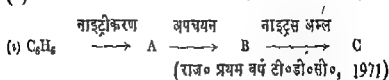
(i) वेन्जोइक एसिड को सोडा लाइम के साथ गर्म करते हैं,

(ii) फिनोल को जिक की घूल के साथ गर्म करते हैं,

(iii) वेन्जीन की ओजोन से क्रिया होती है ?

6. कोलतार से वेन्जीन कैसे प्राप्त की जाती है ? नाइट्रोवेन्जीन, ऐनिलीन, फिनोल, वेन्जिलिहाइड्रड, वेन्जोइक एसिड किस प्रकार वेन्जीन से सम्बन्धित हैं ?

7. (अ) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद A, B व C ज्ञात कीजिए :—



(ब) एक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन A (वाष्प घनत्व=39)  $AlCl_3$  की उपस्थिति में  $CH_2Cl$  से क्रिया कर एक दूसरा हाइड्रोकार्बन B (वाष्प घनत्व=46) देता है। B के ऑक्सीकरण से C प्राप्त होता है जो सोडा लाइम के साथ गर्म करने पर वापिस A देता है। बताओ A, B और C क्या है?  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5COH$ ,  $C_6H_5COCl$   
 (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

8. (अ) बेन्जीन की तीन प्रमुख इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को बताइए। बेन्जीन को बेन्जोइक अम्ल में किस प्रकार रूपान्तरित करेंगे ?

(ब) बेन्जीन से फिनोल आप कैसे प्राप्त करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) फिनोल से बेन्जीन आप कैसे प्राप्त करेंगे ?

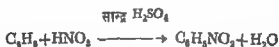
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

# ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक-नाइट्रोबेन्जीन

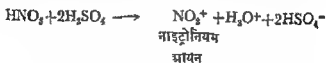
(Aromatic Nitro Compounds—Nitrobenzene)

अधिकांश ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक मीचे नाइट्रीकरण द्वारा बनाये जाते हैं। इस क्रिया में बेन्जीन केन्द्रक से एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु नाइट्रो समूहों द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं।

नाइट्रीकरण—ऐरोमैटिक यौगिकों में यह विशेषता है कि नाइट्रीकरण होने पर ये नाइट्रो-यौगिकों में परिवर्तित हो जाते हैं। नाइट्रीकरण के लिए एक नाइट्रीकारक पदार्थ की आवश्यकता होती है। सान्द्र नाइट्रिक एसिड और सान्द्र सल्फ्यूरिक एसिड का मिश्रण सबसे प्रमुख नाइट्रीकारक पदार्थ है। सल्फ्यूरिक एसिड के अतिरिक्त अन्य एसिड भी कभी-कभी प्रयुक्त होते हैं, जैसे ग्लैश्ल ऐसीटिक एसिड।



नाइट्रीकरण की क्रियाविधि—नाइट्रिक एसिड व सल्फ्यूरिक एसिड के मिश्रण में नाइट्रिक एसिड से प्राप्त किसी पदार्थ द्वारा नाइट्रीकरण होता है; नाइट्रिक एसिड स्वयं नाइट्रीकरण नहीं करता है। इंगोल्ड (Ingold—1946) के अनुसार सक्रिय नाइट्रीकरण पदार्थ नाइट्रोनियम आयन ( $NO_2^+$ ) है, जो कि निम्न प्रकार बनता है



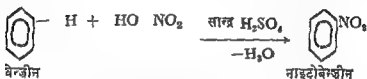
नाइट्रीकरण सदैव नाइट्रोनियम आयन के माध्यम से होता है।

नाइट्रीकरण नियंत्रण उपादान (Factors governing nitration)—ऐरोमैटिक यौगिक के केन्द्रक में एक से अधिक नाइट्रो समूह भी प्रवेश कर सकता है।

प्रवेश करने वाले नाइट्रो समूहों की संख्या निम्न तीन बातों पर निर्भर करती है :—

- (i) उपयुक्त नाइट्रोकारक अभिकर्मक,
- (ii) नाइट्रीकरण का ताप; तथा
- (iii) जिस योगिक का नाइट्रीकरण करना है, उसकी प्रकृति।

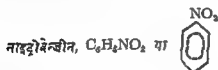
(i) उपयुक्त नाइट्रोकारक अभिकर्मक—केवल एक नाइट्रो समूह के प्रवेश के लिए, साधारणतया सान्द्र नाइट्रिक व सल्फ्यूरिक एसिडों का मिश्रण प्रयुक्त होता है।



अन्य उपयुक्त प्रबल नाइट्रोकारक पदार्थ हैं—सघूम नाइट्रिक एसिड और सल्फ्यूरिक एसिड, सान्द्र नाइट्रिक एसिड और ऐसोटिक ऐनहाइड्राइड तथा निजेल ऐलुमिनियम क्लोराइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में नाइट्रोजन डाइऑक्साइड।

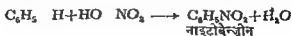
(ii) नाइट्रीकरण का ताप— $60^\circ$  से कम ताप पर केवल एक नाइट्रो समूह प्रवेश करता है  $60^\circ$ — $100^\circ$  से के मध्य दो नाइट्रो समूह प्रवेश करते हैं और  $100^\circ$  से ऊपर ताप पर तीन नाइट्रो समूह प्रवेश कर सकते हैं।

(iii) नाइट्रीकृत होने वाले पदार्थों की प्रकृति—केन्द्र में आर्थो व पैरा लक्ष्यीय समूहों (जैसे  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$  या  $\text{NH}_2$ ) की उपस्थिति नाइट्रीकरण में सहायक है जबकि मेटा लक्ष्यीय समूहों (जैसे,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CN}$ ) से नाइट्रीकरण मन्द होता है।



यह इस श्रेणी का प्ररूपी सदस्य है। इसको मिर्बेन तैल (Oil of Mirbane) भी कहते हैं।

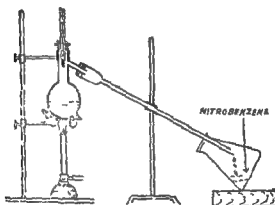
बनाने की प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला में नाइट्रोबेन्जीन बनाने के लिए बेन्जीन पर सान्द्र नाइट्रिक एसिड व सान्द्र सल्फ्यूरिक एसिड के मिश्रण से क्रिया कराई जाती है।





50 मिली सान्द्र  $\text{HNO}_3$  को धीरे-धीरे 60 मिली सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  में हिलाया जाता है। अम्लों का मिश्रण नाइट्रोकारक मिश्रण कहलाता है। इसको हिम-कुण्डक (ice-bath) में रखकर काफी ठण्डा किया जाता है।

एक 500 मिली वाले फ्लास्क में 45 मिली डेन्जोन डालकर धीरे-धीरे नाइट्रोकारक मिश्रण को 1 मिली के अंशों में मिलाया जाता है और प्रत्येक अंश मिलाकर अच्छी प्रकार हिलाया जाता है। ताप को  $50^\circ$  से० से ऊपर नहीं होने देना चाहिए अन्यथा मेटा-नाइट्रोवेन्जीन बन जायेगी। फ्लास्क के समस्त अंगों को आधे घण्टे तक  $70^\circ$  से० पर पश्चवाही भर्षनित्र (Reflux condenser) लगाकर जल-ऊष्मक पर गर्म किया जाता है। ठण्डा होने के पश्चात् द्रव को जल (लगभग 500 मिली) में डूँडें दिया जाता है। तेल के समान भारी अविलेय नाइट्रोवेन्जीन फ्लास्क के पैदे में बैठ जाती है। एक पृथक्कारी कीप की सहायता से इसका पृष्क



चित्र 23.1. नाइट्रोवेन्जीन का आसवन

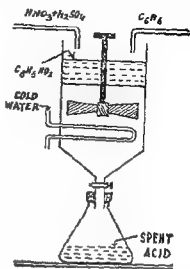
कर लिया जाता है। इस प्रकार से प्राप्त नाइट्रोवेन्जीन में अल्प मात्रा में अम्लों की अशुद्धियाँ मिली होती हैं। इनको हटाने के लिए बार-बार सोडियम कार्बोनेट के विलयन में धोया जाता है। अन्त में इसे पुनः जल से धोया जाता है और सगलित (fused)  $\text{CaCl}_2$  से निर्बलीकृत किया जाता है। इसके पश्चात् नाइट्रोवेन्जीन को शुद्ध करने के लिए वायु-सर्पनित्र प्रयुक्त करते हुए आसवन किया जाता है (देखो चित्र 23.1)।  $208^\circ$ — $211^\circ$  से० के मध्य प्राप्त नाइट्रोवेन्जीन व्यावहारिक रूप से शुद्ध होता है।

औद्योगिक विधि—यह प्रयोगशाला विधि के समान ही है, अन्तर केवल इतना ही है कि नाइट्रोकरण डबवा लोहे से बने विलोढक-युक्त बड़े कड़ाहों (Pans) में

किया जाता है। इसमें ठण्डे जल के नल (Pipes) लगे होते हैं, जिनमें ठण्डे जल के परिसंचरण (circulation) द्वारा नाइट्रो-बेन्जीन को ठण्डा किया जाता है। यह व्यवस्था चित्र 23.2 में दिखाई गई है।

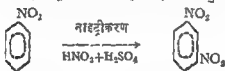
ठण्डे जल के परिसंचरण के लिए लगाये नलों में से भाप प्रवाहित करके अन्त में ताप को 75° से० तक बढ़ा दिया जाता है। उपरोक्त प्रयोगशाला विधि में वर्णित विधियों द्वारा नाइट्रोबेन्जीन को पृथक् करके शुद्धिकरण किया जाता है।

**गुण :** भौतिक—नाइट्रोबेन्जीन एक हल्का-पीला तेल के समान द्रव है, जिसकी कड़वे बादामों के समान गंध होती है (बेन्जिलिडहाइड की भी समान गंध है)। इसका स्वघनांक 21.1° से० है। यह जल में पूर्ण रूप में अद्विमेय है।



चित्र 23.2. नाइट्रोबेन्जीन का निर्माण

**रासायनिक (1) नाइट्रीकरण**—नाइट्रोबेन्जीन, और भी अधिक नाइट्रीकरण होने पर मेटा डाइ-नाइट्रोबेन्जीन देता है जो एक ठोस व्युत्पन्न है।



मेटा डाइ-नाइट्रोबेन्जीन

**(2) सल्फोनीकरण**—अन्य ऐरोमेटिक यौगिकों के समान नाइट्रोबेन्जीन भी सल्फोनीकृत होकर मेटा नाइट्रोबेन्जीन सल्फोनिक एसिड बनाती है।



मेटा नाइट्रोबेन्जीन सल्फोनिक एसिड

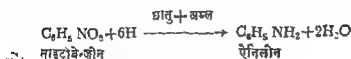
**(3) क्लोरोनीकरण**—उचित परिस्थितियों में नाइट्रोबेन्जीन क्लोरोनित होकर मेटा डाइ-प्रतिस्थापन क्रियाफल बनाती है।



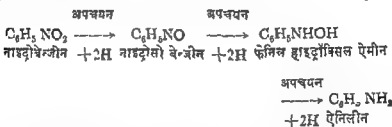
मेटा क्लोरो नाइट्रोबेन्जीन

(4) अपचयन—नाइट्रोबेन्जीन का अपचयन, उस विलयन की pH (अम्लता या क्षारकता) पर निर्भर करता है जिसमें अपचयन कराया जाता है।

(अ) अम्लीय (घातु और अम्ल) विलयन में—ऐनिलीन प्राप्त होती है। प्रयोगशाला में अपचयन के लिए टिन और HCl प्रयुक्त होते हैं, लेकिन व्यापारिक कार्यों में लोहा और हाइड्रोक्लोरिक एसिड प्रयुक्त होते हैं।

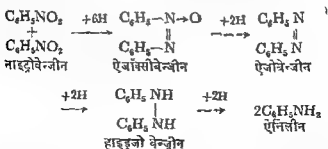


अपचयन का निम्न पदों में होना बताया जाता है :—



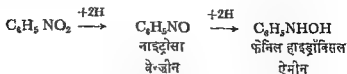
मध्यवर्ती क्रियाफल नाइट्रोसो बेन्जीन और फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन का अपचयन नाइट्रोबेन्जीन की अपेक्षा अति शीघ्र होता है अतः मध्यवर्ती पदार्थों को वियुक्त नहीं किया जा सकता।

(ब) क्षारीय विलयन में—क्षारीय विलयन में अपचयन कराने पर, सरल क्रियाफल परस्पर क्रिया करके अधिक जटिल डाइ-केन्द्रीय मध्यवर्ती क्रियाफल ऐजॉक्सी बेन्जीन ऐजोबेन्जीन और हाइड्रेजो बेन्जीन देते हैं।

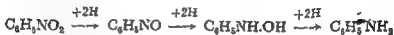


उचित क्षारीय अपचायक पदार्थ (एल्कोहॉल KOH, सोडियम स्टेनाइट या जिंक की घूल और NaOH) चुनकर किसी भी मध्यवर्ती क्रियाफल को वियुक्त किया जा सकता है।

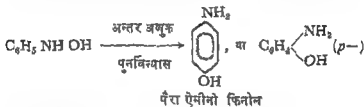
(स) उदासीन विलयन (जिक की घूल +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  विलयन) मे अपचयन प्रमुख क्रियाफल फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन है।



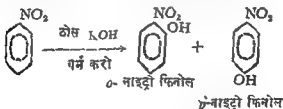
(द) विद्युत् अपघटनी अपचयन—नाइट्रोबेन्जीन का अम्लीय या क्षारीय विलयन मे यह अपचयन निम्न अवस्थाओं मे होता है



दुर्बल अम्लीय विलयन मे मुख्य क्रियाफल ऐनिलीन है लेकिन सांद्र अम्लीय विलयन मे फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन, पुनर्विन्यास द्वारा मुख्य क्रियाफल के रूप मे *p*-ऐमीनो फिनोल देता है।



(5) नाइट्रोबेन्जीन को ठोस पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म करने से *o*- और *p*-नाइट्रो फिनोल्स का मिश्रण प्राप्त होता है।



यह ऐरोमैटिक न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया का एक उदाहरण है।

उपयोग—यह निम्न कार्यों मे प्रयुक्त होता है

- (i) सस्ते साबुन और पॉलिश आदि का मुगन्धित करने के लिए;
- (ii) फर्श की पॉलिश, ऐनिलीन और कुछ ऐजो रबक पदार्थों के औद्योगिक निर्माण मे,
- (iii) विलायक के रूप मे,
- (iv) कार्बनिक रसायन मे ऑक्सीकारक पदार्थ के रूप मे, जैसे क्विनोलीन के बनाने मे।

**परीक्षण—**(i) नाइट्रोबेन्जीन को टिन व  $HCl$  मिलाकर गर्म करने से ऐनिलीन प्राप्त होती है जिसे कार्बिसऐमीन अभिक्रिया या दाइऐजो अभिक्रिया द्वारा आसानी से पहचाना जा सकता है।

(ii) नाइट्रोबेन्जीन को जिक की धूल और अमोनियम क्लोराइड के साथ गर्म करके और विलयन को अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन में फिल्टरित करने से धात्विक सिल्वर का स्लेटी काला अवक्षेप प्राप्त होता है।

### प्रश्न

1. प्रयोगशाला में नाइट्रोबेन्जीन कैसे बनाई जाती है ? नाइट्रोबेन्जीन के मुख्य गुण लिखो।
2. नाइट्रिकरण से क्या अभिप्राय है ? उदाहरण देकर समझाओ। नाइट्रोबेन्जीन के नाइट्रिकरण व अपचयन से क्या होता है ?
3. नाइट्रोबेन्जीन के बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन में किन-किन पदार्थों को प्राप्त किया जाता है ? प्रत्येक अवस्था में आवश्यक अभिकर्मकों एवं परिस्थितियों का उल्लेख कीजिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1973)

4. (अ) प्रयोगशाला में नाइट्रोबेन्जीन कैसे बनाई जाती है ?

(ब) नाइट्रोबेन्जीन के चार प्रमुख रासायनिक गुण दीजिए।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

- (स) एक ऐरोमैटिक यौगिक के अपचयन से प्राथमिक ऐमीन बनता है। इससे आप क्या निष्कर्ष निकालते हैं ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

5. कैसे प्राप्त करोगे

(i) बेन्जीन से नाइट्रोबेन्जीन

(ii) बेन्जीन में  $m$  डाइनाइट्रोबेन्जीन

(iii) नाइट्रोबेन्जीन से ऐडॉक्सीबेन्जीन

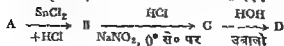
(iv) बेन्जीन से ऐनिलीन, तथा

(v) नाइट्रोबेन्जीन से  $p$ -ऐमीनोफिनोल

6. (अ) विभिन्न परिस्थितियों में नाइट्रोबेन्जीन के बने हुए विभिन्न उत्पादों के नाम बताइए। समीकरण लिखिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

- (अ) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में A, B, C व D को क्रमशः पहचानिए तथा अभिक्रियाओं को समझाइए :—



(राज० पी०एम०टी०, 1977)

## ऐरोमैटिक ऐमीनो यौगिक—ऐनिलीन

(Aromatic Amino Compounds—Aniline)

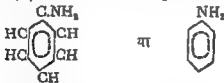
ऐरोमैटिक ऐमीनो यौगिक दो प्रकार के होते हैं

(i) ऐसे यौगिक जिनमें ऐमीनो समूह सीधे ही ऐरोमैटिक केन्द्रक में जुड़ा होता है, जैसे, ऐनिलीन ( $C_6H_5NH_2$ ), आर्थो, मेटा और पैरा टॉलूडीन,  $C_6H_4(NH_2)CH_3$ ।

(ii) ऐसे यौगिक जिनमें ऐमीनो समूह पार्श्व शृंखला में होता है, जैसे बेंजिल ऐमीन,  $C_6H_5NH_2CH_2$ ।

ऐलिफैटिक ऐमीन्स के समान, ऐरोमैटिक ऐमीन्स का भी प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीन्स में वर्गीकरण किया जाता है। उदाहरणार्थ, ऐनिलीन,  $C_6H_5NH_2$  एक प्राथमिक ऐमीन है, मेथिल ऐनिलीन,  $C_6H_5(NH)CH_3$  और डाइमेथिल ऐनिलीन,  $C_6H_5N(CH_3)_2$  द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन्स के उदाहरण हैं। केवल ऐरोमैटिक द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन्स के उदाहरण डाइफेनिल ऐमीन,  $(C_6H_5)_2NH$  और ट्राइफेनिल ऐमीन  $(C_6H_5)_3N$  हैं। हम यहाँ केवल ऐनिलीन का ही वर्णन करेंगे।

ऐनिलीन, ऐमीनो बेंजीन,  $C_6H_5NH_2$

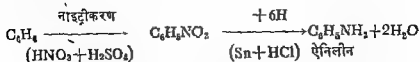


यह प्रथम वर्ग का प्ररूपी सदस्य है।

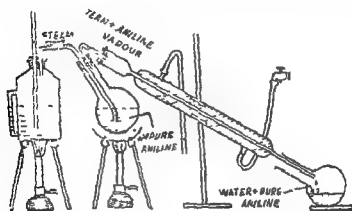
जिस प्रकार मेथिल ऐमीन मेथेन का ऐमीनो व्युत्पन्न है, उसी प्रकार ऐनिलीन, बेंजीन का एक ऐमीनो व्युत्पन्न है।

	हाइड्रोकार्बन	ऐमीनो व्युत्पन्न
(i)	$CH_4$ मेथेन	$CH_3NH_2$ मेथिल ऐमीन
(ii)	$C_6H_6$ बेंजीन	$C_6H_5NH_2$ ऐनिलीन

बनाना—(i) टिन और HCl द्वारा नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन से ऐनिलीन बनती है। यह मूल हाइड्रोकार्बन से निम्न प्रकार बनाई जाती है :

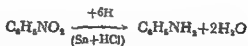


पञ्चवाही सघनित्र (Reflux Condenser) युक्त एक लिटर फ्लास्क में 25 ग्राम नाइट्रोबेन्जीन और 50 ग्राम बानेदार टिन लिया जाता है। इसमें थोड़ा-थोड़ा करके 100 मिली सांद्र HCl डालकर बीच-बीच में हिलाया जाता है। ताप



चित्र 24.1. ऐनिलीन का भापीय आसवन

को 90° से 0 से ऊपर नहीं जाने दिया जाता है। HCl की पूरी मात्रा मिलाकर अन्तर्वस्तुओं को जल-ऊष्मक पर 45 मिनट तक गर्म किया जाता है।

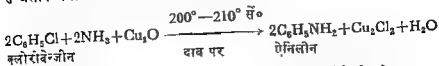


ऐनिलीन विलयन में ऐनिलीन स्टैनिकलोराइड,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SnCl}_4$ , के रूप में रहती है। इसको क्षारीय करके भापीय आसवन कर लिया जाता है (देखो चित्र 24.1)।

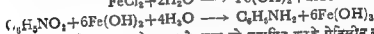
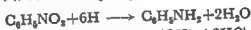
आमृत में 25% ऐनिलीन होती है। ऐनिलीन के निष्कर्षण के लिए 30 ग्राम नमक डालकर, मिश्रण का ईयर में निष्कर्षण किया जाता है। ईयरीय निष्कर्ष को KOH के चूर्ण से निर्जलीकृत करते हैं, जिसमें ईयर अलग हो जाता है और जल-ऊष्मक पर आसवन कर लिया जाता है। बची हुई ऐनिलीन का आसवन द्वारा शुद्धिकरण किया जाता है (183°—185° से 0 पर शुद्ध ऐनिलीन प्राप्त होती है)।

## ऐरोमैटिक ऐमोनो यौगिक—ऐनिलीन

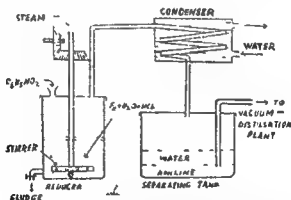
(ii) क्लोरो बेन्जीन पर अमोनिया की क्रिया से भी ऐनिलीन बनाई जाती है। क्यूप्रस ऑक्साइड की उपस्थिति में दाब पर  $200^{\circ}$ — $210^{\circ}$  से० पर गर्म करने से जलीय अमोनिया के आधिक्य में क्लोरो बेन्जीन क्रिया करती है।



**औद्योगिक विधि**—व्यापारिक मात्रा में ऐनिलीन, नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन से बनाई जाती है। यह अपचयन लोहा, जल और अल्पमात्रा में HCl की उपस्थिति में होता है। अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :



जब पूर्ण अपचयन हो जाता है, भाप को प्रवाहित करके ऐनिलीन का आसवन कर लिया जाता है। अन्त में शुद्धिकरण के लिए निर्वात (vacuum) में आसवन किया जाता है। पूर्ण व्यवस्था चित्र 24'2 में दिखाई गई है।



चित्र 24'2. ऐनिलीन का औद्योगिक निर्माण

**गुण : भौतिक**—ताजा बनी हुई ऐनिलीन एक रंगहीन द्रव है। इसका बपनाक  $184^{\circ}$  से० होता है। इसकी अप्रिय गंध है और यह विषैली है। वायु में खुला रखने पर यह शीघ्र भूरा-नाल रंग ग्रहण कर लेती है। यह जल में लगभग अविलेय है, लेकिन ऐल्कोहॉल व ईथर में विलेय है।

ऐनिलीन अमोनिया की अपेक्षा एक दुर्बल बेस है। इसका एक कारण यह है कि ऐनिलीन में नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lone pair of electrons) बेन्जीन नाभिक के पाई इलेक्ट्रॉन से अंशतः साझा करता है और

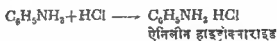


इसलिए उसकी हाइड्रोजन आयन से साक्षात् करने की शक्ति कम हो जाती है। अतः ऐनिलीन एक दुर्बल बस की तरह कार्य करता है।

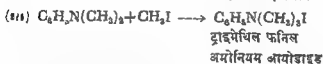
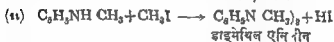
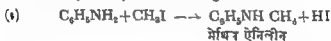
**रासायनिक**—सामान्य रासायनिक गुणों में ऐनिलीन ऐलिफैटिक ऐमीन्स के सामान्य हो, हावकि कुछ बातों में इन दोनों वर्गों में बहुत अंतर है।

(अ) अभिक्रियाएँ जिनमें ऐनिलीन ऐलिफैटिक ऐमीन्स के समान है

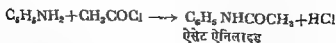
(1) लवणों का बनाना—सांद्र खनिज अम्लों के साथ ऐनिलीन क्रिस्टलीय लवण बनाती है। ये लवण जल में विलेय हैं और जब अपघटन द्वारा अम्लीय अभिक्रिया देते हैं तथा मीठे विटमम को ताल करते हैं (तुलना करो ऐलिफैटिक ऐमीन्स में)।



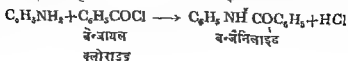
(2) ऐल्किलीकरण (Alkylation)—ऐल्किल हैलाइडों के साथ यह ऐल्किलित ऐनिलीन्स (द्वितीयक, तृतीयक और चतुष्क अमोनियम यौगिक) बनाती है।



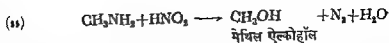
(3) ऐसीटिलीकरण (Acetylation)—ऐसीटिल क्लोराइड या ऐसिटिक ऐनहाइड्राइड के साथ ऐनिलीन को गर्म करने से ऐसीटिलीकृत (acetylated) यौगिक बनते हैं और यह क्रिया ऐसीटिलीकरण कहलाती है (तुलना करो ऐलिफैटिक ऐमीन्स से)।



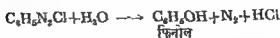
(4) बेन्ज़ॉयलीकरण (Benzoylation)—बेन्ज़ॉयल क्लोराइड से क्रिया करके बेन्ज़ॉयल देती है।





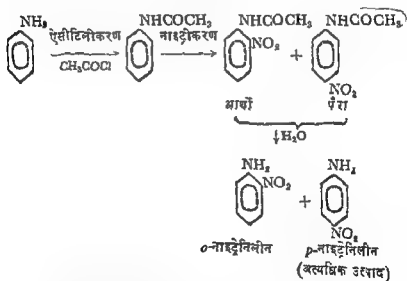


डाइऐजोनियम लवण का विलयन गर्म करने से अपघटित होकर फिनोल देता है।



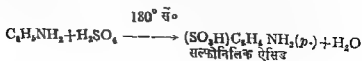
यह ऐलिफैटिक व ऐरोमैटिक ऐमीन्स में प्रमुख अन्तर है।

(2) नाइट्रिकरण—नाइट्रिकरण करने से पहले ऐमीनो समूह ऐसीटिलीकरण द्वारा सुरक्षित किया जाता है और उसके पश्चात् ऐसीटिलीकृत क्रियाफल का नाइट्रिकरण किया जाता है। इसके बाद जल-अपघटन द्वारा ऐसीटिल समूह को हटा कर नाइट्रो-मीन्स (Nitramines) प्राप्त होते हैं।



यह अभिक्रिया ऐलिफैटिक ऐमीन्स नहीं देती है।

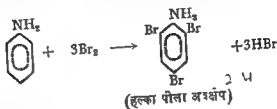
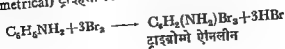
(3) सल्फोनिकरण—ऐनिलीन को सघूम  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ गर्म करने से सल्फोनिक ऐसिड या परा ऐमीनो बेन्ज़ीन सल्फोनिक ऐसिड बनता है।



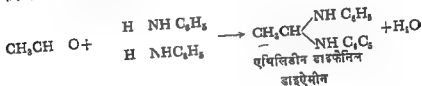
ऐलिफैटिक यौगिकों का सल्फोनिकरण अज्ञात है।

ऐरोमैटिक ऐमीनो यौगिक—ऐनिलीन

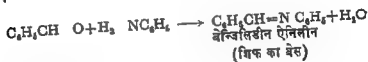
(4) हैलोजेनीकरण—क्लोरीन अथवा ब्रोमीन से क्रिया करके ऐनिलीन सममित (symmetrical) ट्राइहैलोजेन प्रतिस्थापित व्युत्पन्न देती है।



(5) ऐल्डिहाइड्स से अभिक्रिया—ऐलिकेंटिक ऐल्डिहाइड्स ऐनिलीन से क्रिया कर जल निकालते हैं।



ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड्स की क्रिया भिन्न होती है।



(6) ऑक्सीकरण—वायु में ऑक्सीकृत होकर इसका रंग भूरा पड़ जाता है। पोटैशियम डाइक्रोमेट से ऑक्सीकरण द्वारा एक काला रजक पदार्थ बनाती है, जिसे ऐनिलीन रजक कहते हैं।

ऑक्सीकारक पदार्थों से ऐनिलीन का या तो क्विनोन (Quinone) में ऑक्सीकरण हो जाता है या फिर सम्पूर्ण अणु का विदारिकरण (disruption) हो जाता है।



(7) कार्बन डाइसल्फाइड के साथ क्रिया—जब ऐनिलीन और कार्बन डाइसल्फाइड के ऐल्कोहोली विलयन को पश्चवाही सघनित्र (Reflux condenser)



3 नाइट्रोबेन्जोइन से शुद्ध ऐनिलीन बनाने की विधि का विस्तार में वर्णन करो।

ऐनिलीन की निम्न से क्या अभिक्रिया होती है।—

- (i) ऐसीटिल क्लोराइड, (ii) बेन्जिल्डहाइड, (iii) क्लोरोफॉर्म + KOH, (iv) नाइट्रस ऐमिड, (v) कार्बोनिल क्लोराइड, (vi) प्रोमीन जल।

4 ऐनिलीन के बनाने की विधि का वर्णन करो। इसकी निम्न से क्या क्रिया होती है

- (i) ठण्डा  $\text{HNO}_3$ , (ii)  $\text{CS}_2$ , (iii)  $\text{Br}_2$ , (iv)  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , (v)  $\text{HCl}$ ।  
किन परीक्षणों द्वारा इसको ऐलिफैटिक ऐमीन से पहचानोगे ?

5 ऐनिलीन के औद्योगिक निर्माण का संक्षेप में वर्णन करो। इसके उपयोग लिखो। शुद्ध ऐनिलीन में—(अ) बेन्जीन, (ब) फिनान्, और (स) मोनो-ब्रोमो बेन्जीन कैसे बनाया जाता है ?

6 प्रयोगशाला में शुद्ध ऐनिलीन कैसे बनाई जाती है ? ऐनिलीन की निम्न पर क्या क्रिया होती है

- (i) ब्रोमीन जल, (ii) विरजक चूर्ण का विलयन, (iii) ठण्डा  $\text{H}_2\text{SO}_4$  में  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  का विलयन, और (iv) नाइट्रस ऐसिड ?

7 नाइट्रोबेन्जोइन से प्रयोगशाला में ऐनिलीन कैसे बनाया जाता है ? किन अभिक्रियाओं द्वारा ऐनिलीन निम्न में परिवर्तित हो जाती है

- (i) फनिन आइसोसाइनाइड, (ii) फिनोल, (iii) ट्राइब्रोमोऐनिलीन तथा (iv) ऐसेट-ऐनिलाइड ?

8 ब्रैकेट में दिए हुए शब्दों में से स रिक्त स्थानों की पूर्ति करो

(i) कोल के आसवन से प्राप्त भाग से बेन्जीन प्राप्त होती है।  
(मध्यम तेल, हल्का तेल, भारी तेल)

(ii) एक कार्बोहाइड्रेट है और विलयन का अपचयन करता है।  
(बेन्जीन, ग्लूकोस, फेनिम अभिकर्मक, नैसलर अभिकर्मक)

(iii) के अपचयन से ऐनिलीन प्राप्त होती है।  
(फिनोल, नाइट्रोबेन्जीन, नैफथलीन)

(iv) बेन्जीन का एक मज्जात है।

(बेन्जोइक एसिड, टॉलूईन, बेन्जिल्डहाइड)

9. ऐमीन किसे कहते हैं ? मेथिल ऐमीन और ऐनिलीन को बनाने की विधि और इनके मुख्य गुणों का संक्षिप्त वर्णन कीजिए (यह दशाति हुए कि इनमें क्या समानता और क्या अन्तर है) ?

10. (अ) ऐमिलीन से निम्न किस प्रकार प्राप्त करोगे :

(i) फिनोल, (ii) बेन्जोइक एसिड, (iii) *p*-ऐमीनो ऐजोबेन्ज़ीन;

(iv) फेनिलहाइड्रोसोसाइबानाइड । (राज० पी०एम०टी०, 1974)

(ब) हॉफमैन ब्रोमेमाइड अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए ।

(राज० पी०एम०टी०, 1974, 1976, 1978)

(स) एथिल ऐमीन और ऐनिलीन के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

# ऐरोमैटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक-फिनोल

(Aromatic Hydroxy Compounds—Phenol)

ऐरोमैटिक हाइड्रॉक्सी यौगिकों का दो वर्गों में वर्गीकरण किया जाता है —

(i) फिनोल्स—इन यौगिकों में एक या अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह सीधे ही बेंजीन केन्द्रक से सलग्नित होते हैं। बेंजीन केन्द्रक में हाइड्रॉक्सिल समूह एक है, दो हैं या तीन, इसी के अनुसार उन्हें मोनो, डाइ या ट्राइ-हाइड्रॉक फिनोल्स कहते हैं। तीनों प्रकार के फिनोल्स के उदाहरण नीचे दिये गए हैं :

## मोनोहाइड्रिक फिनोल्स



फिनोल



*o*-क्रिसोल



*m*-क्रिसोल



*p*-क्रिसोल

## डाइहाइड्रिक फिनोल्स



*o*-डाइ-हाइड्रॉक्सी बेंजीन  
या कैटिकोल



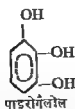
*m*-डाइ-हाइड्रॉक्सी  
बेंजीन या रिसॉसिनॉल



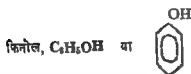
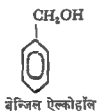
*p*-डाइहाइड्रॉक्सी बेंजीन  
या *p*-क्विनोल



## ट्राइहाइड्रिक फिनोल्स



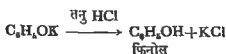
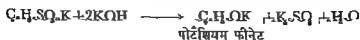
(ii) ट्रे मॅट्रिक ऐल्कोहॉल्स—इन योगिकों में हाइड्रॉक्सिल समूह पार्श्व भुजला-में जुड़ा होता है। इस वर्ग में योगिकों का एक प्रमुख सदस्य बेन्जिल ऐल्कोहॉल है।



फिनोल प्रथम वर्ग का एक प्ररूपी सदस्य है। 1833 ई० में रूंग (Runge) नामक वैज्ञानिक ने कोलतार में फिनोल का पता लगाया। अतः यह कार्बोलिक एसिड (कार्बो = कार्ल, ओलियम = तेल) कहलाया। कोलतार आसवन से प्राप्त मध्यम तेल भाग का यह भौतिक अंश है।

**बनाना—औद्योगिक विधि—**(1) औद्योगिक मात्रा में यह कोलतार आसवन के मध्यम तेल भाग से प्राप्त किया जाता है।

(2) सल्फोनिक एसिड्स से—बेन्जीन सल्फोनिक एसिड को NaOH या KOH के साथ गलाने से फिनोल बनता है। फिनोल का सोडियम या पोटैशियम लवण बनता है जो फिनेट कहलाता है। यह तनु एसिड से अपघटन द्वारा फिनोल देता है।



FIRST YEAR EXAMINATION OF THE THREE YEAR  
DEGREE COURSE, 1985

(Faculty of Science)

## CHEMISTRY

Second PaperOrganic Chemistry

Time : Three Hours

Maximum Marks . 50

Attempt six questions only.

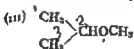
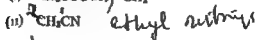
All questions carry equal marks.

किन्ही छः प्रश्नों के उत्तर दीजिये ।

सभी प्रश्नों के अंक समान हैं ।

1. (a) Write IUPAC names of the following —

निम्न के आइ० यू० पी० ए० सी० नाम लिखिये —




1+1 1+1

(b) Write structural formulae of the following —

- (i) Methylpropanoate
- (ii) Butyric acid
- (iii) Ethylcarbinol
- (iv) Propanol

निम्न के संरचना सूत्र लिखिये —

- (i) मेथिल प्रोपेनोएट 
- (ii) ब्यूटाइरिक अम्ल
- (iii) एथिल कार्बिनॉल
- (iv) प्रोपेनॉल।

2 Explain why —

- (i)  $P\pi$  bond is weaker than a sigma bond
- (ii) Carboxylic acid though contains CO group does not show nucleophilic addition reactions
- (iii) The hydrogen atom in acetylene is acidic
- (iv) Acetic acid is a weak acid 2+2+2+2½

समझाइये क्यों —


- (i)  $\pi$ -बंध  $\sigma$ -बंध की अपेक्षा दुर्बल है।
- (ii) कार्बोक्सिलिक अम्ल में यद्यपि CO समूह होता है परन्तु यह नाभिरु-स्नेही योगात्मक अभिक्रिया में नहीं दर्शाता।
- (iii) एसिटिलीन में हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय है।
- (iv) एसिटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है।

3. Write short notes on .—

- (i) Pyrolysis
- (ii) Freons
- (iii) Power alcohol
- (iv) Friedel and Crafts reaction.

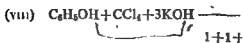
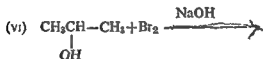
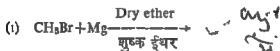
2+2+2+2½

निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिये .—

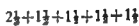
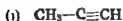
- (i) ताप-अपघटन ✓
- (ii) फ्रिऑन —
- (iii) पावर-एल्कोहॉल —
- (iv) फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया । 

4. Complete the following equations :—

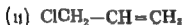
निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिये :—



5 How is methylmagnesium bromide prepared ?  
What happens when it reacts with the following compounds ?



✓ मेथिल मैग्नेशियम ब्रोमाइड कैसे बनायगे ? क्या होता है जब यह निम्न यौगिकों से अभिक्रिया करता है ?



6 Explain the following —

(i) Hofmann Carbylamine reaction

(ii) Metamerism

(iii) Ozonolysis

(iv) Stephen reaction



निम्न को समझाइये —

(i) हाफमेन कार्बाइलेमीन अभिक्रिया

(ii) मध्यावयवता

(iii) ओजोनीकरण

(iv) स्टीफेन अभिक्रिया ।

7 What happens when —

- (i) Aniline reacts with phosgene
- (ii) Ethylene reacts with sulphuryl chloride
- (iii) Nitrobenzene is reduced with tin and hydrochloric acid
- (iv) Ethylbromide reacts with monochloroethylacetate
- (v) Methanol reacts with oxalic acid
- (vi) Benzene reacts with Chlorine in presence of UV light
- (vii) Sodium formate is heated at  $360^{\circ}\text{C}$
- (viii) Ethylamine reacts with  $\text{CS}_2$  in presence of  $\text{HgCl}_2$

1+1+1+1+1+1+1+1+1+1

क्या होता है जब कि —

- (i) एनिलीन फॉसेजीन से क्रिया करती है ।
- (ii) एथिलीन सल्फ्यूरिल क्लोराइड से क्रिया करती है ।
- (iii) जब नाइट्रोबेन्जीन का अपचयन टिन एवं हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से करते हैं ।
- (iv) एथिलब्रोमाइड मोनोक्लोरोएथिलएसिटेट से क्रिया करता है ।
- (v) मेथेनॉल आक्सैलिक अम्ल से क्रिया करता है ।
- (vi) पराबेगनी प्रकाश की उपस्थिति में बेन्जीन क्लोरीन से क्रिया करती है ।
- (vii) सोडियम फॉर्मेट को  $360^{\circ}\text{C}$  पर गर्म किया जाता है ।
- (viii) मरक्यूरिक क्लोराइड की उपस्थिति में एथिलएमीन  $\text{CS}_2$  से क्रिया करती है ।

8 How are the following associated with organic chemistry —

- (i) Victor Meyer
- (ii) Kharasch
- (iii) Lindler
- (iv) Schotten Baumann 2½ + 2 + 2 + 2

निम्न किस प्रकार से कार्बनिक रसायन से सम्बन्धित हैं —

- (1) विक्टर मेयर
- (ii) खैराँश
- (iii) लिन्डलर
- (iv) शॉटन बोमान ।

9 Give mechanism and two examples to illustrate the following —

- (i) Nucleophilic addition reaction
- (ii) Electrophilic substitution reaction 8½

निम्न अभिक्रियाओं की क्रियाविधि तथा दो उदाहरणों से व्याख्या कीजिये —

- (1) नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ ।
- (ii) इलेक्ट्रोफीलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ ।

10 An organic compound A contains C=32%, H=6.66% and N=18.67%. On reduction it gives a primary amine B which gives ethylalcohol with nitrous acid. B gives an offensive odour on warming with  $\text{CHCl}_3$  and KOH and gives compound C which on reduction forms ethylmethylamine. Assign the structures to A, B and C and explain the reactions (Equation only) 8½

कार्बनिक यौगिक A में  $C=32\%$ ,  $H=6.66\%$  एवं  $N=18.67\%$  है। A के अपचयन से B मिलता है जो नाइट्रस अम्ल से क्रिया करके एथिल एल्कोहॉल बनाता है। B को जब  $CHCl_3$  एवं  $KOH$  के साथ गर्म किया जाता है दुर्गन्ध युक्त यौगिक C बनता है तथा जिसके अपचयन से एथिलमेथिलएमीन प्राप्त होती है। A, B तथा C के संरचना सूत्र लिखें तथा अभिक्रियाओं की व्याख्या केवल समीकरण देकर करें।

11 Explain and illustrate the following —

- (i) Hybridization
- (ii) Functional group
- (iii) Carbonium ion
- (iv) Bond Energy  $2\frac{1}{2} + 2 + 2 + 2$

निम्न को उदाहरण देकर समझाइये —

- (i) संकरण
- (ii) क्रियात्मक समूह
- (iii) कार्बोनियम आयन
- (iv) आबंध ऊर्जा।

12 How is formaldehyde prepared in laboratory? How will you obtain the following compounds from formaldehyde?

- (i) Urotropine
- (ii) Paraformaldehyde
- (iii) 2-Butyne-1, 4-diol
- (iv) p-hydroxybenzylalcohol

8½



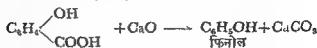
फार्मेल्डहाइड को प्रयोगशाला में कैसे बनायेंगे ?  
निम्न यौगिक फार्मेल्डहाइड से किस प्रकार प्राप्त करेंगे ?

- (i) यूरोट्रोपीन ✓
- (ii) पेराफार्मेल्डहाइड ✓ *condens*  
*pol*
- (iii) 2-ब्यूटाइन 1, 4-डाइऑल ✓
- (iv) p- हाइड्राक्सी बेजिल एल्कोहॉल ।

(3) डाइऐजोनियम लवणों से—डाइऐजोनियम लवणों को जल के साथ उबालने से, फिनोल प्राप्त होता है।

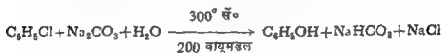


(4) फिनोलिक एसिड से—फिनोलिक एसिड का मोडा-लाइम के साथ आसवन करने से फिनोल प्राप्त होता है।



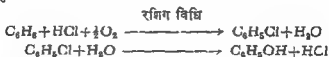
*o* या *p*-हाइड्रॉक्सी  
बेन्जोइक एसिड

(5) डाउ विधि (Dow's method) से—व्यापारिक मात्रा में फिनोल प्राप्त करने के लिए क्लोरो बेन्जीन को 10 प्रतिशत सोडियम कार्बोनेट या NaOH विलयन के साथ, दाब में लगभग 300° में पर गर्म किया जाता है।



लगभग मत-प्रतिशत रूपान्तरण होता है। कुछ डाइफेनिल ईथर ( $C_6H_5-O-C_6H_5$ ) भी बनता है। अभिक्रिया के उत्क्रमणीय होने के कारण अधिक डाइफेनिल ईथर का बनना स्वतः ही रुक जाता है।

(6) राशग विधि (Raschig Method)—उत्प्रेरक की उपस्थिति में क्लोरो बेन्जीन को भाप के साथ 425° से. ताप पर गर्म करके फिनोल बनाने की यह आधुनिक विधि है।



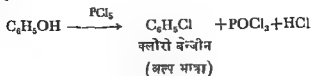
गुण : भौतिक—फिनोल एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस (क्वथनांक 182° से.) पदार्थ है। इसका गलनांक 430° से. है। प्रकाश व वायु में खुला छोड़ने पर यह हल्का गुलाबी हो जाता है। यह ठण्डे जल में अल्प-विलेय है, लेकिन ऐल्कोहॉल व ईथर में शीघ्र विलेय है।

रासायनिक फिनोल की अभिक्रियाओं को निम्न तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है —

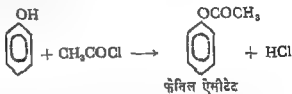
- (अ) हाइड्रॉक्सिल समूह की अभिक्रियाएँ,
- (ब) बेन्जीन कन्द्रक की अभिक्रियाएँ,
- (ग) मधनन अभिक्रियाएँ।

(अ)  $-OH$  समूह की अभिक्रियाएँ

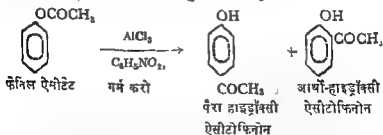
(1)  $PCl_5$  के साथ अभिक्रिया—फिनोल फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड से क्रिया करके केवल अल्प मात्रा में क्लोरो बेन्जीन बनाता है और प्रमुख क्रियाफल ट्राइफेनिल फॉस्फेट होता है।



(2) ऐसीटिलीकरण—ऐसीटिल क्लोराइड या ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड से क्रिया करके फिनोल, फेनिल ऐसीटेट नामक एस्टर बनाता है।

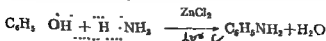


फेनिल ऐसीटेट को जब नाइट्रोबेन्जीन में घुले हुए अनाइर एंमूनिनियम क्लोराइड के साथ गर्म करते हैं तो एस्टर का पुनर्विन्नास हो जाता है तथा *o*- और *p*-हाइड्रॉक्सी कीटोन्स (फिनोलिक कीटोन्स) बनते हैं। इस क्रिया को फ्रीस पुनर्विन्नास (Fries rearrangement) या फ्रीस अभिक्रिया कहते हैं। कम ताप पर ( $25^\circ\text{C}$  से  $100^\circ\text{C}$  पर) अधिकांशतः पैरा-समावयवी बनता है, जबकि उच्च ताप पर ( $160^\circ\text{C}$  से ऊपर) अधिकांशतः आर्थो-समावयवी बनता है।

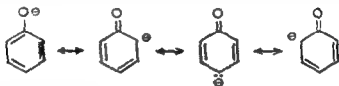


ऐसीटिलीकरण समस्त हाइड्रॉक्सी यौगिकों का एक विशेष गुण है।

(3) अमोनिया से अभिक्रिया—अमोनिया और जिक क्लोराइड के साथ  $300^\circ\text{C}$  से  $400^\circ\text{C}$  पर गर्म करने से फिनोल, ऐनिलीन देता है।

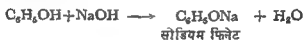


(4) अम्लता (Acidity)—फिनोल कुछ अम्लीय होता है, जबकि ऐल्कोहॉल उदासीन है। इसका कारण यह है कि ऐल्कोहॉल का ऐल्कोक्साइड आयन ( $\text{RO}^-$ ) अनुनाद (resonance) नहीं दिखाता है और इस प्रकार उसका स्थायीकरण नहीं हो पाता है, जबकि फिनोल का फिनॉक्साइड आयन ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ) अनुनाद दिखाता है तथा उसका स्थायीकरण हो जाता है। इस स्थायीकरण के कारण फिनोल में अम्लीय गुण पाया जाता है। यह अम्लीय गुण कार्बोक्सिलिक अम्लों व कार्बोतिक अम्ल के अम्लीय गुणों से कम होती है। फिनॉक्साइड आयन की मुख्य अनुनादी संरचनाएँ निम्नलिखित हैं :—



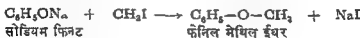
फिनॉक्साइड आयन की अनुनादी संरचनाएँ

अतः फिनॉल कौस्टिक क्षारी (जलीय सोडियम वाइकार्बोनेट से नहीं) से क्रिया कर विलेय लवण बनाता है।



(5)  $\text{FeCl}_3$  से अभिक्रिया—फेरिक क्लोराइड के उदासीन विलयन से फिनोल हल्का बैंगनी रंग देता है।

(6) ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया—ऐल्कोहाल्स के समान, ऐल्किल हैलाइडों के साथ फिनोल के धारीय लवण को गर्म करने से ईथर प्राप्त होता है।



(7) जिंक की धूल से अभिक्रिया—जिंक की धूल के साथ गर्म करने से फिनोल, बेन्जीन बनाता है।

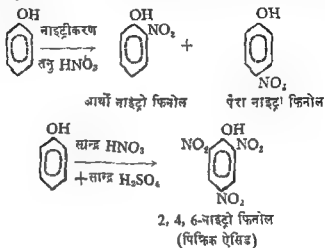


(8) अपचयन—वायुमण्डल दाब और मोलिब्डेनम ऑक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन से क्रिया कराने पर फिनोल, बेन्जीन में परिवर्तित हो जाता है।

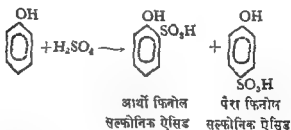


## (ब) बेन्जोन केन्द्रक की अभिक्रियाएँ

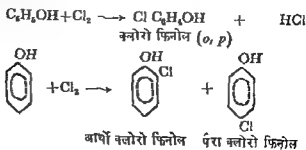
(9) नाइट्रीकरण—तनु  $\text{HNO}_3$  से नाइट्रीकृत होकर फिनोल आर्थो और पैरा नाइट्रो फिनोल्स देता है लेकिन सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की उपस्थिति में सान्द्र  $\text{HNO}_3$  से क्रिया कराने पर यह ट्राइनाइट्रो फिनोल जिसे पिक्रिक एसिड (picric acid) कहते हैं, बनाता है।



(10) सल्फोनिकेशन—सल्फोनोकृत होकर फिनोल आर्थो व पैरा व्युत्पन्न देता है।

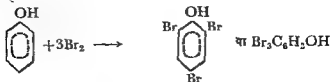


(11) हैलोजेनीकरण—(i) क्लोरीन से क्रिया करके फिनोल आर्थो व पैरा क्लोरो फिनोल्स देता है।



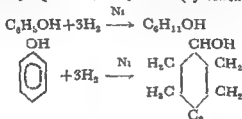
ऐरोमैटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक—फिनोल

(11) ब्रोमीन युक्त जल से क्रिया करके फिनोल, 2, 4 6-ट्राइब्रोमो फिनोल बनाता है।



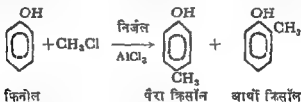
2, 4, 6-ट्राइब्रोमो फिनोल

(12) हाइड्रोजनीकरण— $160^\circ$  से० पर निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में फिनोल हाइड्रोजनीकृत होकर साइक्लो हेक्सानॉल (cyclohexanol) देता है।



साइक्लो हेक्सानॉल

(13) फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया—फिनोल फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया द्वारा मुख्यतः पैरा व्युत्पन्न और अल्प मात्रा में ऑर्थो व्युत्पन्न देता है।



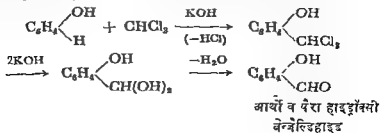
फिनोल

पैरा क्रिसॉल

ऑर्थो क्रिसॉल

(14) फॉर्मिलीकरण (Formylation)—

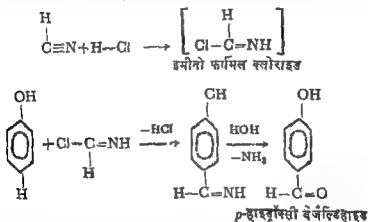
(1) राइमर-टीमान अभिक्रिया (Reimer-Tiemann Reaction)—क्लोरो-फॉर्म व क्षार के साथ गर्म करने पर फिनोल, ऑर्थो व पैरा हाइड्रॉक्सी बेन्जैल्डहाइड में परिवर्तित हो जाता है।



ऑर्थो व पैरा हाइड्रॉक्सी बेन्जैल्डहाइड

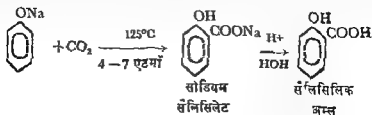
इस प्रकार हम देखते हैं कि बेन्जीन वलय का एक हाइड्रोजन परमाणु एक फॉर्मिल समूह ( $-\text{CHO}$ ) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है। इस क्रिया को फॉर्मिलीकरण कहते हैं।

(ii) गटरमान अभिक्रिया (Gattermann Reaction)—फिनोल निर्जल ऐलुमिनिम क्लोराइड की उपस्थिति में  $\text{HCN}$  तथा  $\text{HCl}$  के साथ अभिक्रिया कर एक मध्यवर्ती उत्पाद ऐल्डइमोन बनाता है। ऐल्डइमोन जल-अपघटित होकर पैरा हाइड्रॉक्सी-बेन्जिल्डहाइड बनाता है। इस अभिक्रिया में भी एक हाइड्रोजन परमाणु के स्थान पर एक फॉर्मिल समूह संयुक्त हो जाता है।



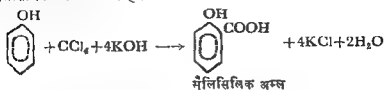
(15) कार्बोक्सिलिकरण (Carboxylation)—जब बेन्जीन वलय में एक हाइड्रोजन परमाणु के स्थान पर एक कार्बोक्सिल समूह प्रतिस्थापित हो जाता है तो इस क्रिया को कार्बोक्सिलीकरण कहते हैं। फिनोल का कार्बोक्सिलीकरण निम्न किसी भी विधि द्वारा किया जा सकता है —

(i) कोल्बे-शिमिट अभिक्रिया (Kolbe-Schmidt reaction)—जब सोडियम फीनेट को कार्बन-डाइऑक्साइड के साथ 4-7 वायुमण्डल दाब व  $125^\circ\text{C}$  पर ऑटोक्लेव में अभिकृत कराते हैं तो पार्थो हाइड्रॉक्सी सोडियम बेन्जोएट (या सोडियम सैलिसिलेट) बनता है, जिसके जल-अपघटन से सैलिसिलिक अम्ल बन जाता है।



इस क्रिया को कोल्बे शिमिट अभिक्रिया या कोल्बे अभिक्रिया कहते हैं।

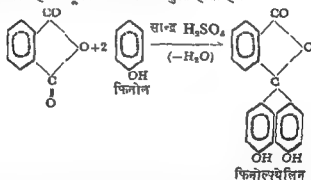
(11) राइमर रोमान अभिक्रिया—जब फिनोल की  $\text{CCl}_4$  व  $\text{KOH}$  के साथ अभिक्रिया कराई जाती है तब भी फिनोल का कार्बोक्सिलीकरण हो जाता है और मैलिसिलिक अम्ल बनता है।



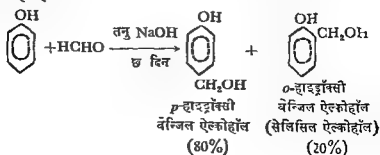
(16) ऑक्सीकरण—आरोग्य  $\text{KMnO}_4$  से ऑक्सीकृत होने पर, बल्य भग होकर टार्टरिक एसिड, ऑक्सैलिक एसिड और  $\text{CO}_2$  देतो है।

(स) सघनन अभिक्रियाएँ

(17) थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया—अल्प मात्रा में सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की उपस्थिति में थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ गम करने पर फिनोल, फिनोलप्थेलिन बनता है जो सूचक के रूप में प्रयुक्त होता है।



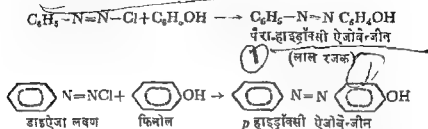
(18) फार्मैलिन्हाइड के साथ अभिक्रिया—जब फिनोल का फार्मैलिन्हाइड के 40% जलीय विलयन (फार्मोलिन) से कम ताप तथा तनु अम्ल या क्षार की उपस्थिति में अभिकृत कराते हैं तो आर्थो एवं पैरा हाइड्रॉक्सी बेन्जिल ऐल्कोहॉल का मिश्रण बनाता है। इस अभिक्रिया को लेडेरर मानेसे अभिक्रिया (Lederer Manasse reaction) कहते हैं।





थोड़ा गर्म करने पर ही ये यौगिक सघनित होकर फिनोल-फॉर्मेटिडहाइड रेजिन, जिसे बेंकेलाइट कहते हैं, बनाते हैं। अभिक्रिया की क्रिया-विधि काफी जटिल होती है।

(19) डाइऐजोनियम लवण के साथ अभिक्रिया—डाइऐजोनियम लवण के साथ सघनित होकर फिनोल, एक लाल रजक पदार्थ बनाता है।



उपयोग—(i) फिनोल एक पुतिरोधी (antiseptic) और रोगाणुनाशी पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होता है।

(ii) यह रजक औषधियाँ जैसे सैलोल, मैनिसिलिक ऐमिड ऐस्त्रिन आदि और बेंकेलाइट के बनाने में प्रयुक्त होता है।

(iii) यह पिक्निक एसिड के निर्माण में प्रयुक्त होता है जो कि एक विस्फोटक के रूप में काम आता है।

परीक्षण—(i)  $\text{FeCl}_3$  के उदासीन विलयन के साथ फिनाल का जलीय विलयन एक हल्का बैंगनी रंग देता है।

(ii) मादर  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की कुछ बूंदों की उपस्थिति में फिनोल की कुछ मात्रा को घैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ गर्म करके थोड़ा  $\text{NaOH}$  विलयन मिलाने से, फिनोल्फथेलिन बनने के कारण, गुलाबी रंग प्राप्त होता है।

(iii) एक पारमिनेन की प्याली में एक ग्राम फिनोल लेकर सांद्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  एक की कुछ बूंदें मिला कर  $\text{NaNO}_2$  के एक या दो क्रिस्टल डालो और अच्छी प्रकार मिलाओ। एक नीला सा रंग प्राप्त होता है। 5 मिली जल मिलाने पर लाल रंग हो जाता है। अधिक मात्रा में  $\text{NaOH}$  मिलाने से लाल-रंग नीले रंग में परिवर्तित हो जाता है। यह अभिक्रिया लीबरमान अभिक्रिया (Liebermann's reaction) कहलाती है।

### प्रश्न

1. फिनोल के बनाने की विधि, गुण तथा उपयोगों का वर्णन करो। फिनाल और एथिल ऐल्कोहॉल में कैसे विभेद करेंगे?
2. व्यापारिक मात्रा में फिनोल कैसे प्राप्त किया जाता है? इसके उपयोग

लिखो। फिनोल व एथिल ऐल्कोहॉल के गुणों में समानता तथा अन्तर बताओ।

- 3 औद्योगिक मात्रा में फिनोल कैसे प्राप्त किया जाता है ? इसके गुण तथा उपयोग लिखो।

ब्रोमीन से फिनोल प्राप्त करने की विधि का विस्तारपूर्वक वर्णन करो। फिनोल की निम्न से क्या क्रिया होती है (i) ब्रोमीन युक्त जल (ii) सान्द्र  $\text{HNO}_3$  व  $\text{H}_2\text{SO}_4$  का मिश्रण (iii) कार्मिक सोडा और (iv) ऐसीटिल क्लोराइड ?

- 5 फिनोल के बनाने की विधि गुण और उपयोग लिखो। फिनोल व एथिल ऐल्कोहॉल में विभेद करो।

- 6 (अ) फिनोल की अभिक्रियाओं की एथिल ऐल्कोहॉल की अभिक्रियाओं में तुलना करो।

(ब) स्पष्ट कीजिए कि एथेनॉल फिनोल से कम अम्लीय है।

(राज० पी०एम०टी० 1976)

- 7 फिनोल के बनाने की एक विधि और तीन प्रमुख रासायनिक गुणों का वर्णन करो (समीकरणों सहित)।

(राज० प्रथम वष टी०डी०सी०, 1971)

- 8 उचित उदाहरणों सहित निम्नलिखित को स्पष्ट रूप से समझाइए

(i) फ्राडल क्राफ्ट्स अभिक्रिया (ii) फ्रीस पुनर्विन्यास (iii) लेडेरेर मानसे अभिक्रिया।

(राज० प्रथम वष टी०डी०सी० 1974)

- 9 (अ) फिनोल से निम्न की अभिक्रिया दीजिए

(i) धैलिक ऐनहाइड्राइड (ii) तनु नाइट्रिक एसिड  
(iii) जिंक चूर्ण (iv) डाइऐजोनियम क्लोराइड  
(राज० पी०एम०टी०, 1974)

(ब) रासायनिक विधियों का प्रयोग करते हुए आप निम्न प्रत्येक मिश्रण के अवयवों को कैसे पृथक् करेंगे (कोई से दो करें) —

(i) फिनोल और नाइट्रोबेंजीन (ii) बेंजीन और फिनोल  
(iii) फिनोल और ऐनिलीन (iv) एथिल ऐल्कोहॉल और फिनोल

- 10 निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए (कोई से चार कीजिए) —

(i) राउमर-टीमॉन अभिक्रिया

(ii) गाटरमान अभिक्रिया

- (iii) लीवरमान नाइट्रोसो अभिक्रिया
- (iv) कोल्बे-दिमिट अभिक्रिया
- (v) फ्रीस पुनर्विन्यास अभिक्रिया ।

- 11 (अ) कारण देकर समझाइए कि फिनोल अम्लीय होता है जबकि एथिल ऐल्कोहॉल उदासीन । (राज० पी०एम०टी०, 1977)
- (ब) एथिल ऐल्कोहॉल तथा फिनोल के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ? (राज० पी०एम०टी०, 1978)
- (स) समीकरण के साथ समझाइए कि आप बेन्जीन से फिनोल किस प्रकार प्राप्त करेंगे ? (राज० पी०एम०टी०, 1978)
12. निम्न को आप फिनोल से कैसे प्राप्त करेंगे :—
- |                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| (i) सैलिसिल ऐल्डिहाइड   | (ii) बेन्जीन             |
| (iii) पिक्रिक अम्ल      | (iv) नाइट्रोसोफिनोल      |
| (v) सैलिसिलिक अम्ल      | (vi) फिनॉक्सीबेन्ज़िन    |
| (vii) साइक्लोहेक्सेनॉल, | (viii) फेनिल बेन्ज़ोएट ? |
- (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

संख्यात्मक प्रश्न  
(Numerical Problems)

## संरचना सम्बन्धी संख्यात्मक प्रश्न

(Numerical Problems based on Structure)

**मूलानुपाती सूत्र (Empirical Formula)**—मूलानुपाती सूत्र कार्बनिक यौगिक की प्रतिशत रचना के तदनु रूपी होता है अर्थात् यह किसी यौगिक में उपस्थित तत्वों के परमाणुओं की संख्या का पारस्परिक अनुपात बताता है, लेकिन क्षण में उपस्थित परमाणुओं की यथायं संख्या नहीं बताता। अतः मूलानुपाती सूत्र का परिकलन प्रतिशत रचना के ज्ञान से होता है। किसी यौगिक में उपस्थित तत्वों की प्रतिशत मात्रा निकालने के बाद, उसका मूलानुपाती सूत्र निम्न विधि से परिकलित किया जाता है—

(i) प्रत्येक तत्व की प्रतिशतता को उसके परमाणु भार से भाग देकर परमाणुओं का पारस्परिक अनुपात (atomic ratios) निकालते हैं।

(ii) इस प्रकार प्राप्त संख्याओं को उसमें से सबसे छोटी संख्या से सबको भाग देते हैं। इससे यौगिक में विद्यमान विभिन्न तत्वों का पारस्परिक अनुपात ज्ञात हो जाता है।

(iii) यदि अनुपातिक संख्याएँ पूर्णांक न हों, तो अब संख्याओं को ऐसी छोटी से छोटी संख्या से गुणा कर देते हैं कि प्रत्येक संख्या पूर्णांक हो जावे। इस प्रकार यौगिक का मूलानुपाती सूत्र उपस्थित तत्वों के प्रतीकों के दाईं ओर नीचे उनके अनुपातिक पूर्णांकों को क्रमशः लिखकर, पास-पास रखने से प्राप्त हो जाता है।

उदाहरण 1, किसी कार्बनिक यौगिक, जिसमें C, H, O और N हैं, में विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए —

0.21 ग्राम में दहन पर 0.462 ग्राम  $\text{CO}_2$  व 0.1215 ग्राम जल बनाया। 0.104 ग्राम पदार्थ को NaOH विलयन के साथ आसुत करने पर निकली अमोनिया में N/20  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के 15 मिली व्यय किए। मूलानुपाती सूत्र का परिकलन करें

$$\begin{aligned} \text{C की प्रतिशतता} &= \frac{12}{44} \times \frac{\text{CO}_2 \text{ का भार}}{\text{पदार्थ की मात्रा}} \times 100 \\ &= \frac{12}{44} \times \frac{0.462}{0.21} \times 100 \\ &= 60 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{H की प्रतिशतता} &= \frac{2}{18} \times \frac{\text{अम्ल का भार}}{\text{पदार्थ की मात्रा}} \times 100 \\
 &= \frac{2}{18} \times \frac{0.1215}{0.21} \times 100 \\
 &= 6.43
 \end{aligned}$$

$$\text{प्रयुक्त अम्ल का आयतन} = 15 \text{ मिली } \frac{N}{20} \text{ साम्रता का}$$

$$= \frac{15}{20} \text{ मिली } N \text{ साम्रता का}$$

$$\therefore N \text{ की प्रतिशतता} = \frac{1.4 \times V}{W} = \frac{1.4 \times \frac{15}{20}}{0.104} = 10.09$$

जहाँ  $V$  = नॉर्मल अम्ल का प्रयुक्त आयतन

और  $W$  = कार्बनिक पदार्थ की मात्रा

$$\begin{aligned}
 \therefore \text{ऑक्सीजन की प्रतिशतता} &= 100 - [60 + 6.43 + 10.09] \\
 &= 23.48
 \end{aligned}$$

तत्व	प्रतिशत रचना	परमाणु भार	सापेक्षित परमाणु संख्या	सरलानुपात
कार्बन	60.00	12	$\frac{60}{12} = 5.00$	$\frac{5.00}{0.72} = 7$
हाइड्रोजन	6.43	1	$\frac{6.43}{1} = 6.43$	$\frac{6.43}{0.72} = 9$
नाइट्रोजन	10.09	14	$\frac{10.09}{14} = 0.72$	$\frac{0.72}{0.72} = 1$
ऑक्सीजन	23.48	16	$\frac{23.48}{16} = 1.46$	$\frac{1.46}{0.72} = 2$

$$\therefore \text{मूलानुपाती सूत्र} = C_7H_9NO_2$$

**आणविक सूत्र (Molecular Formula)**—किसी पदार्थ (तत्व या यौगिक) का आणविक सूत्र वह सूत्र है जो उसके एक अणु में उपस्थित प्रत्येक तत्व की वास्तविक परमाणु संख्या बताता है। यह या तो मूलानुपाती सूत्र ही होता है या इसका ऊँचा गुणज (higher multiple) होता है।

अतः आणविक सूत्र = (मूलानुपाती सूत्र) $n$

जहाँ  $n$  एक सरल पूर्णांक है।

$$= \frac{\text{अणुभार}}{\text{मूलानुपाती सूत्र भार}}$$

अतः स्पष्ट है कि मूलानुपाती सूत्र से आणविक सूत्र निकालने के लिए यौगिक का अणु भार (Molecular Weight) जानना आवश्यक है। कार्बनिक यौगिकों का अणुभार निम्नांकित विधियाँ से निर्धारित किया जाता है

**अणुभार निर्धारण (Determination of Molecular Weight)—**

(अ) वाष्पशील कार्बनिक पदार्थों के लिए

(1) बिक्टर मेयर की विधि

(ब) अव्यपशील कार्बनिक पदार्थों के लिए

(1) क्वथनांक-मापी विधि (Ebullioscopic Method)

(2) हिमांक-मापी विधि (Cryoscopic Method)

(स) कार्बनिक वसों के लिए

(द) कार्बनिक अम्लों के लिए

(अ) बिक्टर मेयर विधि—इस विधि का वर्णन पिछली कक्षाओं में किया जा चुका है। अतः यहाँ अन्य विधियों का वर्णन ही किया गया है।

(ब) अव्यपशील यौगिकों के अणुभार (1) क्वथनांक-मापी विधि (Ebullioscopic Method) एवं (2) हिमांक मापी विधि (Cryoscopic Method) से ज्ञात करते हैं। दोनों विधियों में इस बात का लाभ उठाया जाता है कि अधिकांश कार्बनिक यौगिक कुछ ही विलायकों में विलेय हो जाते हैं। दोनों विधियाँ तनु विलयनों में लागू होती हैं।

यह स्थापित किया जा चुका है कि ज्ञात मात्रा वाले विलेय और विलायक के विलयन के लिए हिमांक अवनमन (Depression of Freezing Point) और क्वथनांक उत्थान (Elevation of Boiling Point) दोनों ही विलय के अणुभार के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं।

(1) यदि  $w$  ग्राम विलेय  $W$  ग्राम विलायक में घोलने पर हिमांक  $t^\circ$  से  $0$  आए और बिशुद्ध विलयन का हिमांक  $t'^\circ$  से  $0$  हो, तो

$$t - t' = \Delta t \text{ (हिमांक अवनमन)} = \frac{K w}{m W}$$

जहाँ  $m$  = विलेय का अणुभार और  $K$  = विलायक का हिमांक अवनमन स्थिरांक (Cryoscopic Depression Constant) (1 ग्राम विलायक के लिए)

(ii) यदि किसी विलायक का व्वयनांक  $t^\circ$  सें० से, उसके  $W$  ग्राम में  $w$  ग्राम विलेय घोलने पर  $t^\circ$  सें० हो जाए, तो

$$\text{व्वयनांक उन्नयन} = t - t^\circ = \Delta t = \frac{Kw}{mW}$$

जहाँ  $m$  = विलेय का अणुभार

और  $K$  = विलयन का व्वयनांक उन्नयन स्थिरांक (Ebullioscopic Elevation Constant) (1 ग्राम विलायक के लिए)।

हिमांक मापी और व्वयनांक-मापी विधियों का विस्तार में बणन तुम किसी भी भौतिक रसायन की पुस्तक में देख सकते हो। हम यहाँ पर इन पर आधारित गणनाओं की ही चर्चा करेंगे।

उदाहरण 2 1.65 ग्राम पदार्थ 50 ग्राम अल ( $K=19$ ) में घोला गया जिसने  $2.01^\circ$  सें० हिमांक अवनमन दिया। पदार्थ का अणुभार ज्ञात करो। ( $K$  का मान 1000 ग्राम अल के लिए है)।

यहाँ  $w=1.65$  ग्राम,  $W=50$  ग्राम,  $K=19$ ,  $\Delta t=2.01$

$$\begin{aligned}\text{अणुभार } m &= \frac{1000 \times K \times w}{\Delta t \times W} \\ m &= \frac{1000 \times 19 \times 1.65}{2.01 \times 50} \\ &= 312\end{aligned}$$

अतः पदार्थ का अणुभार 312 है।

उदाहरण 3 1.7675 ग्राम यीमिक ने 25 ग्राम ऐसीटोन में घोलने के बाद  $56.86^\circ$  सें० व्वयनांक दिया, जबकि विद्युत् ऐसीटोन का व्वयनांक उसी वायु दाब पर  $56.38^\circ$  सें० है। यीमिक का अणुभार ज्ञात करो।

ऐसीटोन का व्व० उ० स्थि० 1.67 है (1000 ग्राम विलायक के लिए)।

यहाँ  $w=1.7675$  ग्राम  $\Delta t=56.86-56.38$   
 $W=25$  ग्राम  $=0.48^\circ\text{C}$   
 $K=1.67$

$$\begin{aligned}\text{अणुभार, } m &= \frac{1000 \times K \times w}{\Delta t \times W} \\ &= \frac{1000 \times 1.67 \times 1.7675}{0.48 \times 25} \\ &= 246\end{aligned}$$



(स) कार्बनिक अम्ल और बेसों के आणविक भार निकालना (Determination of molecular weight of organic acids and bases)—

(1) आयतनी विधि (Volumetric Method)—इस विधि में अम्ल या बेस की ज्ञात मात्रा जल अथवा ऐल्कोहॉल में घोली जाती है और निश्चित आयतन तक विलयन तैयार किया जाता है। तब अम्ल या बेस का क्रमशः प्रामाणिक (standard) क्षार या अम्ल से फिनोल्फ्थैलिन सूचक के द्वारा अनुमापन किया जाता है और आणविक भार निम्न प्रकार निर्धारित किया जाता है :

माना कि  $w$  ग्राम अम्ल  $V$  मिली  $N$  क्षार को उदासीन करता है।

$\therefore V$  मिली  $N$  क्षार उदासीन होता है  $w$  ग्राम अम्ल से

$\therefore 1000$  मिली  $N$  क्षार उदासीन होगा  $\frac{w}{V} \times 1000$  ग्राम अम्ल से

$\therefore$  अम्ल का तुल्यांकी भार  $= \frac{w \times 1000}{V}$

यदि अम्ल की क्षारकता  $n$  है तो,

$$\begin{aligned} \text{आणविक भार} &= \text{तुल्यांकी भार} \times \text{क्षारकता} \\ &= \frac{w \times 1000}{V} \times n \end{aligned}$$

यही सूत्र कार्बनिक बेस का आणविक भार के निर्धारण में भी काम आता है। उस समय  $n$  = बेस की अम्लता,  $w$  = बेस का भार और  $V$  = नॉर्मल अम्ल का मिली लिटर में वह आयतन जो  $w$  ग्राम बेस को उदासीन कर सके।

## (2) भारात्मक विधि (Gravimetric Method)

यदि अम्ल की क्षारकता व बेस की अम्लता ज्ञात हो, तो अम्ल और बेस के आणविक भार क्रमशः रजत लवण (silver salt) तथा प्लैटिनीक्लोराइड (platinichloride) विधियों से ज्ञात करते हैं।

(i) कार्बनिक अम्लों के लिए रजत लवण विधि—इस विधि में कार्बनिक अम्ल को अमोनिया के अतिथक् के साथ अभिकृत कराते हैं। अम्ल के अमोनियम लवण के विलयन से अप्रयुक्त अमोनिया उबालकर अलग कर दी जाती है। तब विलयन  $\text{AgNO}_3$  के पर्याप्त विलयन से अभिकृत किया जाता है ताकि पूरा अवक्षेपण हो जाए। अम्ल के रजत लवण को छान लिया जाता है और  $\text{AgNO}_3$  से मुक्त करने के लिए धोकर सुखा लिया जाता है। लवण की ज्ञात मात्रा  $W_1$  को ज्वलित करके अवशिष्ट रजत की मात्रा  $W_2$  ज्ञात कर ली जाती है।

माना कि कार्बनिक अम्ल का एक तुल्याक  $\text{RCOOH}$  से सूचित किया जाता है और इसका तुल्यांकी भार  $E$  है। जब अम्ल रजत लवण  $\text{RCOOAg}$  में बदल

जाता है, तो हाइड्रोजन परमाणु (परमाणु भार=1) रजत परमाणु (परमाणु भार=108) में विस्थापित हो जाता है।

$$\cdot \text{ रजत लवण का तुल्याकी भार} = E - 1 + 108$$

$$= E + 107$$

$$\text{अथ} \quad \frac{\text{रजत लवण की मात्रा}}{\text{रजत की मात्रा}} = \frac{\text{रजत लवण का तुल्याकी भार}}{\text{रजत का तुल्याकी भार}}$$

$$= \frac{E + 107}{108}$$

$$\text{तुल्याकी भार (E)} = \left( \frac{\text{रजत लवण की मात्रा}}{\text{रजत की मात्रा}} \times 108 \right) - 107$$

$$\text{तथा आणविक भार} = E \times \text{अम्ल की क्षारकता}$$

कुछ रजत लवण अस्थिर होते हैं और ज्वलित होने पर विस्फोटित हो जाते हैं, जैसे रजत ऑक्सेलेट। अतः वहाँ Ba या Ca के लवण प्रयोग किए जाते हैं।

(ii) प्लैटिनोक्लोराइड या क्लोरोप्लैटिनेट विधि (कार्बनिक बेसों के लिए).  
(Platinichloride or Chloroplatinate method for Organic bases) —

इस विधि में कार्बनिक बेस के HCl के विलयन में प्लैटिनिक क्लोराइड से अभिकृत किया जाता है अर्थात् क्लोरोप्लैटिनिक अम्ल से अभिकृत किया जाता है : कार्बनिक वस स्थिर, अल्प विलय क्रिस्टलीय प्लैटिनोक्लोराइड अथवा क्लोरोप्लैटिनेट द्विलवण (double salt) बनाता है। यह छान लिया जाता है,  $H_2PtCl_6$  और HCl के सद्पूषण (contamination) में मुक्त करने के लिए उसे घोया जाता है और सावधानीपूर्वक सुखा लिया जाता है।

यदि एक-आम्लिक बेस का एक अणु B हो तो प्लैटिनोक्लोराइड का आणविक सूत्र  $B_2H_2PtCl_6$  होगा। यदि बेस द्विआम्लिक हो, तो प्लैटिनोक्लोराइड का सूत्र  $B_2(H_2PtCl_6)_2$  और यदि बेस की अम्लता 3 है तो प्लैटिनोक्लोराइड का सूत्र  $B_2(H_2PtCl_6)_3$  होगा। क्रिस्टलीय लवण ज्वलन पर Pt का अवशेष छोड़ता है। अतः बेस का अणुभार निम्न विधि से ज्ञात किया जाता है :

माना कि एक आम्लिक बेस के क्लोरोप्लैटिनेट लवण की मात्रा = x ग्राम

ज्वलन पर अवशिष्ट प्लैटिनम की मात्रा = y ग्राम

∴ y ग्राम Pt प्राप्त होता है x ग्राम प्लैटिनोक्लोराइड से

∴ 195 ग्राम Pt प्राप्त होगा  $\frac{x}{y} \times 195$  " "

अतः क्लोरोप्लैटिनेट का अणु भार =  $\frac{x}{y} \times 195$  " "

लेकिन सूत्रानुसार उसका अणुभार  $\approx 2 \times \text{वेस का अणुभार} + 2 \times \text{हाइड्रोजन का परमाणु भार} + \text{Pt का परमाणु भार} + 6 \times \text{क्लोरीन का परमाणु भार}$   
 $\approx 2 \times B \text{ का अणु भार} + 2 + 195 + 213$   
 $\approx 2 \times B \text{ का अणु भार} + 410$

$$\therefore 2 \times B \text{ का अणुभार} + 410 = \frac{x}{y} \times 195$$

$$\text{या एक-आम्लिक वेस का अणु भार} = \frac{1}{2} \left( \frac{x}{y} \times 195 - 410 \right)$$

ठीक इसी प्रकार द्विआम्लिक और त्रिआम्लिक वेसों के अणु भार की भी गणना की जा सकती है।

अन्त में यदि वेस की अम्लता  $n$  हो, तो

$$\text{वेस का अणु भार} = \frac{n}{2} \left( \frac{x}{y} \times 195 - 410 \right)$$

**आणविक सूत्र का निकालना (Determination of Molecular Formula)**—योगिक का आणविक सूत्र निर्धारण के पूर्व दो बातें जानना आवश्यक है, प्रथम मूलानुपाती सूत्र और द्वितीय अणु भार। दोनों के निर्धारण की विधिया वर्णन की जा चुकी है। अब अणुसूत्र निर्धारण के लिए इस प्रकार बढ़ते हैं :—

(1) मूलानुपाती सूत्र के भार का अणु भार में भाग दो और निकटतम पूर्णांक ( $n$ ) ज्ञात करो। जहाँ

$$n = \frac{\text{अणु भार}}{\text{मूलानुपाती सूत्र का भार}}$$

फिर आणविक सूत्र निम्न सम्बन्ध से ज्ञान करो :

$$\text{आणविक सूत्र} = (\text{मूलानुपाती सूत्र})_n$$

**उदाहरण 4** आणविक भार निर्धारण में 0.1510 ग्राम पदार्थ ने वाष्पीकरण पर 33.8 मिली वायु 25° से० और 745 मिली पारद बैरोमीट्रिक दाब पर जल के ऊपर विस्थापित की। इसने विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए।

$C = 39.98\%$ ,  $H = 6.72\%$ ,  $O = 53.30\%$ । इसका मूलानुपाती और आणविक सूत्र ज्ञात करो। (25° से० पर जल वाष्प दाब  $\approx 24$  मिमी, परमाणु भार.  $C = 12$ ,  $H = 1$ ,  $O = 16$ )

(अ) मूलानुपाती सूत्र—

$$\text{सापेक्षक परमाणु संख्या} \left( \frac{\text{प्रतिशत मात्रा}}{\text{परमाणु भार}} \right)$$

$$\begin{array}{lll} C = \frac{39.98}{12}; & H = \frac{6.72}{1}; & O = \frac{53.3}{16} \\ = 3.33 & = 6.72 & = 3.33 \end{array}$$

$$\text{और सरलानुपात} \left( = \frac{\text{सापेक्षिक परमाणु संख्या}}{\text{अल्पतम परमाणु संख्या}} \right)$$

$$C = \frac{3.33}{3.33} = 1, \quad H = \frac{6.72}{3.33} = 2; \quad O = \frac{3.33}{3.33} = 1$$

$$\therefore \text{मूलानुपाती सूत्र} = \text{CH}_2\text{O}$$

एन०टी०पी० पर विस्थापित वायु के आयतन का परिकलन—

$$\therefore \frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$

$$\therefore \frac{760 \times V'}{273} = \frac{(745 - 24) \times 33.8}{(273 + 25)}$$

$$\text{या} \quad = \frac{721 \times 33.8 \times 273}{298 \times 760} = 29.38 \text{ मिली}$$

29.38 मिली हाइड्रोजन का भार

$$= 29.38 \times 0.00009 \text{ ग्राम}$$

$$\therefore \text{योगिक का वा० घ०} = \frac{\text{योगिक का भार}}{\text{वाष्प के तुल्य आयतन की हाइड्रोजन का भार}} \\ = \frac{0.1510}{29.38 \times 0.00009}$$

$$\begin{aligned} \text{अणुभार} &= 2 \times \text{वा० घ०} \\ &= \frac{2 \times 0.1510}{29.38 \times 0.00009} \\ &= 114.2 \end{aligned}$$

$$\text{किन्तु मूलानुपाती सूत्र (CH}_2\text{O) का भार} = 12 + 2 + 16 = 30$$

$$\therefore n = \frac{\text{अणु भार}}{\text{मूला० सूत्र भार}} = \frac{114.2}{30} = 4 \text{ लगभग}$$

$$\text{अतः आणविक सूत्र} = (\text{CH}_2\text{O})_n = (\text{CH}_2\text{O})_4 \text{ या } \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$$

उदाहरण 5. 0.2 ग्राम एक-क्षारकी कार्बनिक अम्ल के दहन पर 0.505 ग्राम  $\text{CO}_2$  और 0.0892 ग्राम  $\text{H}_2\text{O}$  दिया। 0.183 ग्राम ने 15 मिली  $\text{N}/10 \text{ NaOH}$  को उदासीन किया। अम्ल का अणु भार और आणविक सूत्र निकालो।

$$\begin{aligned} \text{C की प्रतिशतता} &= \frac{12}{44} \times \frac{0.505}{0.2} \times 100 \\ &= 68.86 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{H की प्रतिशतता} &= \frac{2}{18} \times \frac{0.0892}{0.2} \times 100 \\ &= 4.95 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{O की प्रतिशतता} = 100 - (68.86 + 4.95) = 26.19$$

मूलानुपाती सूत्र :

तत्व	%रचना	परमाणु भार	सापेक्षिक परमाणु भार	सरलानुपात
C	86	12	5.74	$\frac{5.74}{1.64} = 3.5$
H	4.95	1	4.95	$\frac{4.95}{1.64} = 3.0$
O	26.19	16	1.64	$\frac{1.64}{1.64} = 1$

अतः C, H और O में अनुपात 3.5 : 3 : 1 या 7 : 6 : 2 है।

∴ मूलानुपाती सूत्र =  $C_7H_6O_2$

अब 15 मिली  $\frac{N}{10}$  NaOH  $\equiv$  15 मिली  $\frac{N}{10}$  अम्ल  
 $\equiv$  1.5 मिली N अम्ल

∴ 1.5 मिली N अम्ल में 0.183 ग्राम अम्ल है

∴ 1000 मिली N अम्ल में  $\frac{0.183}{15} \times 1000$   
 $= 122$  ग्राम अम्ल होगा

अतः अम्ल का तुल्यांकी भार = 122

भीर अणु भार = तुल्य भार  $\times$  क्षारकता  
 $= 122 \times 1$   
 $= 122$

एवं आणविक सूत्र = (मूलानुपाती सूत्र) $n$

जहाँकि  $n = \frac{\text{अणु भार}}{\text{मूलानु. सू. भार}}$   
 $= \frac{122}{81 + 6 + 32}$   
 $= 1.$

अतः आणविक सूत्र और मूलानुपाती सूत्र समान है अर्थात्  $C_7H_6O_2$  है।

उदाहरण 6. 0.236 ग्राम द्वि-क्षारकी कार्बनिक अम्ल ने दहन पर 0.352 ग्राम  $CO_2$  व 0.108 ग्राम जल दिया। इसके 0.5 ग्राम रजत लवण ने सावधानीपूर्वक ज्वलन पर 0.32 ग्राम रजत दी। आणविक सूत्र बताओ। [Ag का पं. भार = 108]

$$\begin{aligned}\text{C की प्रतिशतता} &= \frac{12}{44} \times \frac{0.352}{0.236} \times 100 \\ &= 40.67\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{H की प्रतिशतता} &= \frac{2}{18} \times \frac{0.108}{0.236} \times 100 \\ &= 5.08\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{O की प्रतिशतता} &= 100 - (40.67 + 5.08) \\ &= 54.25\end{aligned}$$

सापेक्षिक परमाणु संख्या—

$$\begin{aligned}\text{C} &= \frac{40.67}{12}, \quad \text{H} = \frac{5.08}{1}, \quad \text{O} = \frac{54.25}{16} \\ &= 3.39 \quad = 5.08 \quad = 3.39\end{aligned}$$

तत्वों का सरलानुपात—

$$\begin{aligned}\text{C} &= \frac{3.39}{3.39}, \quad \text{H} = \frac{5.08}{3.39}, \quad \text{O} = \frac{3.39}{3.39} \\ &= 1 \quad = 1.5 \quad = 1\end{aligned}$$

अतः C H O = 1 1.5 1 अथवा 2 3 2

मूलानुपाती सूत्र  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$

$$\begin{aligned}\text{अब अम्ल का तुल्यांकी भार} &= \left( \frac{0.50}{0.32} \times 108 \right) - 108 + 1 \\ &= 61.7\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \text{अणु भार} &= \text{सारकता} \times \text{तुल्यांकी भार} \\ &= 2 \times 61.7 \\ &= 123.4\end{aligned}$$

$$\text{और मूलानुपाती सूत्र का भार} = 24 + 3 + 32 = 59$$

$$\begin{aligned}\therefore n &= \text{अणु भार} / \text{मूला० सूत्र का भार} \\ &= \frac{123.4}{59} \\ &= 2 \text{ लगभग}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \text{आणविक सूत्र} &= (\text{मूला० सूत्र})_n \\ &= (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \\ &= \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\end{aligned}$$

अतः द्विसारकी अम्ल का आणविक सूत्र  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  है।

उदाहरण 7 एक एक-आम्लिक कार्बनिक बेस में विश्लेषण पर C = 77.42%, H = 7.53% और N = 15.05% दी। 0.298 ग्राम प्लैटिनीक्लोराइड के ज्वलन पर 0.0975 ग्राम Pt अवक्षेप रहा। आणविक सूत्र का परिचालन करो।

प्रतिशत रचना से मूलानुपाती सूत्र  $C_6H_7N$  आता है। बेस का अणुभार (B) प्लैटिनीक्लोराइड से सम्बन्धित आँकड़ों से परिकलित करते हैं।

$$\frac{\text{प्लैटिनीक्लोराइड की मात्रा}}{\text{प्लैटिनम की मात्रा}} = \frac{\text{प्लैटिनीक्लोराइड का अणु भार}}{\text{Pt का परमाणु भार}}$$

या  $B = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{x \times 195}{y} \right) - 410 \right]$ , जहाँ B बेस का अणु भार है।

$$\therefore B = \left( \frac{0.298 \times 195}{2 \times 0.0975} - 205 \right) = 93$$

$\therefore$  बेस का अणु भार = 93

लेकिन यह मूलानुपाती सूत्र भार ( $= 72 + 7 + 14 = 93$ ) के भी तुल्य है। अतः पदार्थ का आणविक सूत्र  $C_6H_7N$  है।

### संरचनात्मक सूत्र (Structural Formula)

किसी यौगिक के अणु का यह सूत्र सही चित्रण करता है। यह सूचित करता है कि अणु में विभिन्न परमाणु या उनके वर्ग किस प्रकार एक-दूसरे से जुड़े हैं।

आणविक सूत्र निर्धारण के बाद दूसरे कदम 'संरचनात्मक सूत्र' प्राप्त करना होता है। यह तभी सम्भव होता है, जबकि इसकी कुछ प्राकृतिक रासायनिक अभिक्रियाओं का अध्ययन हो। विद्यार्थी रासायनिक यौगिकों के सभी वर्गों (Classes) की प्राकृतिक अभिक्रियाओं (Typical Reactions) का अध्ययन कर चुके हैं, अतः इन्हें भली-भाँति समझ सकेंगे। नीचे समझाने के लिए कुछ उदाहरण दिए जाते हैं।

उदाहरण 8. C, H, O युक्त एक कार्बनिक यौगिक ने निम्न परिणाम दिए:—

(अ) 0.3696 ग्राम. यौगिक ने दहन पर 0.5422 ग्राम  $CO_2$  व 0.2168 ग्राम जल दिया।

(ब) वा. घ. 15 वा।

(ग) यौगिक और इसका ऑक्सीकृत उत्पाद, दोनों ही जमोनिया युक्त  $AgNO_3$  के विलयन को अपचित करते हैं। यौगिक का आणविक सूत्र और नाम बताओ।

$$C = \frac{0.5422}{0.3696} \times \frac{12}{44} \times 100 = 40\%$$

$$H = \frac{2}{18} \times \frac{0.2168}{0.3696} \times 100 = 6.51\%$$

$$\therefore O = 100 - (40 + 6.51) = 53.49\%$$

सापेक्षिक परमाणु सख्या—

$$\begin{array}{ccc} C = \frac{40.0}{12}, & H = \frac{6.51}{1}, & O = \frac{35.49}{16} \\ = 3.33 & = 6.51 & = 2.22 \end{array}$$

सबो का सरलानुपात—

$$\begin{array}{ccc} C = \frac{3.33}{3.33} & H = \frac{6.51}{3.33}, & O = \frac{2.22}{3.33} \\ = 1 & = 1.97 \text{ or } 2 & = 1 \end{array}$$

मूलानुपाती सूत्र =  $\text{CH}_2\text{O}$

इसका अणु भार =  $2 \times \text{वा० घ०}$

$$= 2 \times 15 = 30$$

चूँकि यही पदार्थ का मूलानुपाती सूत्र भार  $(12 + 2 + 16 = 30)$  भी है।

आणविक सूत्र =  $\text{CH}_2\text{O}$

कार्बन की चार संयोजकता का ध्यान में रखते हुए यौगिक का एक ही सूत्र,  $\text{HCHO}$  सम्भव है जो कि फॉर्मैल्डिहाइड है। इसका उपचयन उत्पाद  $\text{HCOOH}$ , फॉर्मिक अम्ल है। दोनों ही अमोनियामय  $\text{AgNO}_3$  विलयन (टोल्लेन अभिकर्मक) (Tollen's Reagent) को अपचित करते हैं।

उदाहरण 9 0.1793 ग्राम कार्बनिक यौगिक ने पूर्ण दहन पर (अ) 0.4077 ग्राम  $\text{CO}_2$  (ब) 0.167 ग्राम जल दिया।

वा० घ० 29 वा। यौगिक का आणविक सूत्र ज्ञात करो।

द्रव ने  $\text{NaHSO}_3$  के साथ हिलाने पर एक क्रिस्टलीय बाइसल्फाइट यौगिक दिया, लेकिन कलिंग विलयन के साथ गरम करने पर  $\text{Cu}_2\text{O}$  का लाल अपक्षेप नहीं दिया। सम्भवी यौगिक क्या है? ( $C=12$   $O=16$   $H=1$ )

$$C = \frac{12}{44} \times \frac{0.4077}{0.1793} \times 100$$

$$= 62.0$$

$$H = \frac{2}{18} \times \frac{0.167}{0.1793} \times 100$$

$$= 10.35$$

$$O = 100 - (62.0 + 10.35)$$

$$= 27.65$$

सापेक्षिक परमाणु सख्या—

$$\begin{array}{ccc} C = \frac{62.0}{12}, & H = \frac{10.35}{1}, & O = \frac{27.65}{16} \\ = 5.17 & = 10.35 & = 1.73 \end{array}$$



तत्वों का अनुपात—

$$C = \frac{5.17}{1.73}, \quad H = \frac{10.95}{1.73}, \quad O = \frac{1.73}{1.73}$$

$$= 3 \qquad = 6 \qquad = 1$$

मूलानुपाती सूत्र  $= C_3H_6O$

$$\text{एक अणु भार} = 2 \times 12 + 6 \times 1 + 16 = 58$$

$$\text{अब मूलानुपाती सूत्र भार} = 36 + 6 + 16$$

$$= 58 = \text{अणुभार}$$

आणविक सूत्र  $= C_3H_6O$

संरचना सूत्र—द्रव  $NaHSO_3$  के साथ हिलाने पर क्रिस्टलीय बाइसल्फाइट यौगिक देता है, अर्थात् इसमें एक कार्बोनिल मूलक ( $>C=O$ ) है अतः या तो

यह  $C_3H_6CHO$  प्रोपेनल हो सकता है या  $CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$  ऐसीटोन। चूंकि यह फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करता है, अतः ऐल्डिहाइड नहीं हो सकता है। इसलिए कार्बनिक द्रव ऐसीटोन,  $CH_3COCH_3$  है।

उदाहरण 10 एक पदार्थ (अणु भार 46) की प्रतिशत संरचना  $C=52.2\%$ ,  $H=13\%$ ,  $O=34.8\%$  है। यह  $Na$  या  $PCl_5$  के प्रति कोई क्रिया नहीं दिखाता है। पदार्थ का अभिनिर्धारण करो।

मूलानुपाती सूत्र—

सापेक्षिक परमाणु संख्या—

$$C = \frac{52.2}{12}, \quad H = \frac{13.0}{1}, \quad O = \frac{34.8}{16}$$

$$= 4.35 \quad = 13.0 \quad = 2.175$$

सरलानुपात—

$$C = \frac{4.35}{2.175}, \quad H = \frac{13.0}{2.175}, \quad O = \frac{2.175}{2.175}$$

$$= 2 \qquad = 6 \qquad = 1$$

मूलानुपाती सूत्र  $= C_2H_6O$

$$\text{मूलानुपाती सूत्र भार} = 2 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16 = 46$$

यौगिक का अणु भार  $= 46 = \text{मूलानुपाती सूत्र भार}$

आणविक सूत्र  $= \text{मूलानुपाती सूत्र} = C_2H_6O$

संरचना सूत्र—दो सम्भव हैं .

(i)  $C_2H_5OH$  (एथिल ऐल्कोहॉल)

(ii)  $CH_3-O-CH_3$  (डाइमेथिल ईथर)

चूँकि यौगिक  $Na$  और  $PCl_5$  से अभिक्रिया नहीं करता है, अतः  $-OH$  वर्ग (group) नहीं रखता है। इसलिए सम्भव यौगिक डाइमेथिल ईथर,  $CH_3OCH_3$  ही है।

उदाहरण 11 एक पीले कार्बनिक द्रव ने विश्लेषण पर निम्नांकित आकड़े दिये :—

(अ) 0.369 ग्राम द्रव ने दहन पर 0.792 ग्राम  $CO_2$  एवं 0.135 ग्राम जल दिया।

(ब) ड्यूमा विधि में नाइट्रोजन का आकलन करने पर 11.4% नाइट्रोजन निकली।

(स) 0.135 ग्राम द्रव ने  $27^\circ$  से० व 743.5 मिली दाब पर विकटर मेयर उपकरण में 28.5 मिली आर्द्र वायु विस्थापित की।

(द) टिन और  $HCl$  से अपक्षित होने पर एक दूसरा द्रव दिया, जिसे  $CHCl_3$  और ऐल्कोहॉली  $KOH$  विलयन के साथ गरम करने पर विपाक्व दुर्गन्धित गैस निकली।

आणविक सूत्र बताओ और सम्भव यौगिक का नाम बताओ।

( $27^\circ$  से० पर जल वाष्प दाब = 23.5 मिमी;  $C=12$ ,  $H=1$ ,  $N=14$ ,  $O=16$ ) (रात्र० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1970)

$$C = \frac{12}{44} \times \frac{0.792}{0.369} \times 100$$

$$= 58.54\%$$

$$H = \frac{2}{18} \times \frac{0.135}{0.369} \times 100$$

$$= 4.06.$$

$$N \text{ (जैसा दिया हुआ है)} = 11.40$$

$$\therefore O = 100 - (58.54 + 4.06 + 11.40) = 26.00$$

सापेक्षिक परमाणु संख्या—

$$C = \frac{58.54}{12}; H = \frac{4.06}{1}; N = \frac{11.4}{14}; O = \frac{26}{16}$$

$$= 4.88 \quad = 4.06 \quad = 0.81 \quad = 1.62$$

तत्वों का सरलानुपात—

$$\begin{array}{cccc} \text{C} = \frac{4.88}{0.81}, & \text{H} = \frac{4.06}{0.81}; & \text{N} = \frac{0.81}{0.81}; & \text{O} = \frac{1.62}{0.81} \\ = 6 & = 5 & = 1 & = 2 \end{array}$$

∴ मूलानुपाती सूत्र  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

वाष्प घनत्व—चूँकि 0.135 ग्राम द्रव की वाष्प 28.5 मिली आर्द्र वायु 27° से° व 743.5 मिमी वायु पर विस्थापित करती है, इसलिए एम०टी०पी० पर आयतन,

$$\begin{aligned} V &= \frac{(743.5 - 23.5) \times 28.5 \times 273}{(273 + 27) \times 760} \\ &= \frac{720.0 \times 28.5 \times 273}{300 \times 760} \\ &= 24.57 \text{ मिली} \end{aligned}$$

$$\text{वा०घ०} = \frac{0.135}{24.57 \times 0.00009}$$

और

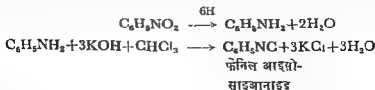
$$\begin{aligned} \text{अणु भार} &= 2 \times \text{वा०घ०} \\ &= \frac{2 \times 0.135}{24.57 \times 0.00009} \\ &= 122.10 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{मूलानुपाती सूत्र भार} &= 12 \times 6 + 5 \times 1 + 14 \times 1 + 16 \times 2 \\ &= 123 \end{aligned}$$

मूलानुपाती सूत्र भार और अणु भार लगभग बराबर हैं।

$$\begin{aligned} \text{आणविक सूत्र} &= \text{मूलानुपाती सूत्र} \\ &= \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \end{aligned}$$

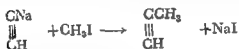
सरचना सूत्र—चूँकि अपचित उत्पाद बलरोफॉर्म एव ऐल्कोहॉली KOH के माध्य दुर्गन्ध देता है, अतः अपचित उत्पाद एक ऐमीन, ऐनिलीन होनी चाहिए और मूल यौगिक नाइट्रोबेन्जीन। अभिव्रियाएँ निम्न प्रकार से निरूपित की जा सकती हैं :



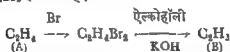
उदाहरण 12. एक शुद्ध हाइड्रोकार्बन A, ब्रोमीनीकरण करने पर डाइब्रोमो यौगिक देता है जिसके ऐल्कोहॉली कॉस्टिक पोटाश से क्रिया करने पर

हाइड्रोकार्बन B मिलता है। B के सोडियम यौगिक का आयोडो मेथेन से क्रिया करने पर एक यौगिक C ( $C_3H_4$ ) मिलता है। (A), (B) तथा (C) के संरचनात्मक सूत्र एवं रासायनिक अभिक्रियाएँ दीजिए।

चूँकि हाइड्रोकार्बन (B), सोडियम व्युत्पन्न देता है, अतः यह अम्लीय हाइड्रोजन रखने वाला हाइड्रोकार्बन होना चाहिए। इस हाइड्रोकार्बन का सोडियम व्युत्पन्न, आयोडो मेथेन से अभिक्रिया कर  $C_3H_4$  देता है, अतः B,  $CH \equiv CH$  (ऐसीटिलीन) होगा।



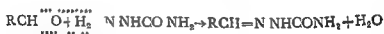
अब यौगिक B (ऐसीटिलीन), A के डाइब्रोमो व्युत्पन्न पर ऐल्कोहॉली KOH की क्रिया से बनता है। अतः A एथिलीन ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) और डाइब्रोमो व्युत्पन्न  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  होना चाहिए।



उदाहरण 13. एक कार्बनिक द्रव जो टॉलन अभिकर्मक को अपचित करता है, एक सेमीकार्बाजोन बनाता है जिसमें 36.47% हाइड्रोजन है। पदार्थ क्या है? (सेमीकार्बाजोइड का सूत्र  $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$  है।)

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

चूँकि कार्बनिक द्रव टॉलन अभिकर्मक को अपचित करता है, अतः वह एक ऐल्डिहाइड है। माना कि इसका सूत्र  $\text{RCHO}$  है। इसकी सेमीकार्बाजोइड से क्रिया निम्न प्रकार होगी —



सेमीकार्बाजोन का अणु भार  $= x + 86$

जहाँ x, R का अणुभार है।

$(x + 86)$  भार भाग सेमीकार्बाजोइड में 42 भार भाग N है

$$100 \text{ भार भाग सेमीकार्बाजोइड में } \frac{42 \times 100}{(x + 86)} \text{ भार भाग N है}$$

प्रश्न में दिए गए आंकड़ों के अनुसार,

$$\frac{4200}{(x + 86)} = 36.47$$

या

$$x = 29.1$$

चूँकि R का अणु भार 29.1 है, अतः यह निश्चय ही  $C_2H_5$  (अणु भार  $24 + 5 = 29$ ) होगा। इसलिए दिया हुआ पदार्थ  $C_2H_5CHO$ , प्रोपेनल है।

**उदाहरण 14** एक कार्बनिक यौगिक A में  $C = 54.54\%$ ,  $H = 9.1\%$  तथा शेष ऑक्सीजन है। वह  $PCl_5$  से अभिक्रिया करके यौगिक B बनाता है, पर  $HCl$  मुक्त नहीं होती। B का वाष्प घनत्व 49.5 है और वह ऐल्कोहॉली  $KOH$  से क्रिया करके हाइड्रोकार्बन C देता है जिसमें  $92.3\%$  कार्बन है।  $C Hg^{2+}$  आयनों की उपस्थिति में तनु  $H_2SO_4$  से अभिक्रिया करके पुनः A बनाता है। A, B तथा C को पहचानिए। इन अभिक्रियाओं को समझाइए। B के समावयवियों के इलेक्ट्रॉनिक नुत्र लिखिए। उपरोक्त समावयवियों में प्रमेद प्रकट करने के लिए एक रासायनिक परीक्षण दीजिए।  
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

दिए हुए आकड़ों के अनुसार  $C = 54.54\%$  और  $H = 9.1\%$ ,  
अतः यौगिक में आक्सीजन की प्रतिशत मात्रा  $= 100 - (54.54 + 9.1)$   
 $= 36.36$

मापेक्षिक परमाणु संख्या—

$$C = \frac{4.54}{12}, H = \frac{9.1}{1}, O = \frac{36.36}{16}$$

$$= 4.54 \quad = 9.1 \quad = 2.27$$

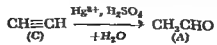
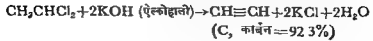
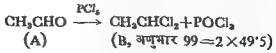
तत्त्वों का सरलानुपात—

$$C = \frac{4.54}{2.27}, H = \frac{9.1}{2.27}, O = \frac{2.27}{2.27}$$

$$= 2 \quad = 4 \quad = 1$$

∴ यौगिक A का मूलानुपाती सूत्र  $H_2SO_4$  हुआ।

चूँकि यौगिक A,  $PCl_5$  से अभिक्रिया करता है परन्तु  $HCl$  नहीं निकालता, अतः यौगिक में  $CO$  मूलक होना चाहिए। इसलिए यौगिक का सम्भव सूत्र  $CH_3CHO$  हो सकता है, जिसकी निम्न अभिक्रियाओं से भी पुष्टि होती है।



योगिक II के दो समावयवी होते हैं, (i)  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , एथिलोन डाइक्लोराइड और (ii)  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ , एथिलिडोन डाइक्लोराइड। उनके इलेक्ट्रॉनिक सूत्र और प्रभेद के लिए देखो अध्याय 11 (पृष्ठ मध्या 191 से 193)।

गैसीय हाइड्रोकार्बनों का आणविक सूत्र (Molecular Formula of Gaseous Hydrocarbons)—

गैसीय हाइड्रोकार्बनों का आणविक सूत्र बिना तत्वों की प्रतिशत रचना ज्ञात किए भी निकाला जा सकता है। गैस आयतन मापी नली (Eudiometer Tube), जिसमें मिमी में अंकित काच की एक नली होती है एवं जो एक सिरे से बन्द होती है तथा बन्द सिरे के निकट दा प्लैटिनम के इलेक्ट्रोड्स होते हैं, में वास्तविक निर्धारण किया जाता है। पारे से भरी हुई नली पारे की झोणिका (Mercury Trough) के ऊपर उल्टी रखी रहती है। तब नलिका में हाइड्रोकार्बन के ज्ञात आयतन को ऑक्सीजन के आधिक्य के साथ इलेक्ट्रोड्स के बीच विद्युत् स्फुल्लिंग द्वारा विस्फोटित किया जाता है। ठंडा होने के बाद गैसों का आयतन ज्ञात कर लेते हैं। थोड़ा कार्बोय विलयन अन्दर भेजते हैं और पुनः आयतन ज्ञात कर लेते हैं। इन प्रेक्षणों (observations) से निम्न प्रकार आणविक सूत्र परिकल्पित कर लेते हैं :—

मुख्यतः दो स्थितियाँ हो सकती हैं

(i) जब ऑक्सीजन का मिलाया हुआ आयतन ज्ञात हो,

(ii) जब कि मिलाई गई ऑक्सीजन का आयतन ज्ञात न हो, लेकिन विभिन्न सङ्कुचन (contractions) दिए गए हों। प्रत्येक प्रकार के उदाहरण से बात स्पष्ट हो जाएगी।

उदाहरण 15 12 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन को 50 मिली ऑक्सीजन के साथ गैस आयतन-मापी नली में मिलाकर विस्फोटित किया गया। विस्फोटन और ठंडा करने के बाद मिश्रण का आयतन 32 मिली पाया गया। KOH मिलाने पर 32 मिली की और कमी हुई। हाइड्रोकार्बन का आणविक सूत्र निकालो।

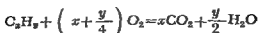
माना कि सूत्र  $\text{C}_x\text{H}_y$  है।

समीकरण  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , के अनुसार

हम जानते हैं कि कार्बन का एक परमाणु एक अणु ऑक्सीजन से मिलकर  $\text{CO}_2$  का एक अणु देता है। अतः  $x$  परमाणु कार्बन  $x$  अणु ऑक्सीजन से मिलकर  $x$  अणु कार्बन डाइऑक्साइड देंगे।

इसी प्रकार समीकरण  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  से स्पष्ट है कि हाइड्रोजन के एक अणु को जल में बदलने के लिए  $\frac{1}{2}$  अणु ऑक्सीजन चाहिए या एक परमाणु हाइड्रोजन के लिए  $\frac{1}{2}$  अणु ऑक्सीजन चाहिए।

. पूर्ण दहन इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं —



अर्थात् एक आयतन  $C_xH_y$ ,  $(x + y/4)$  आयतन ऑक्सीजन से युक्त होती है और  $x$  आयतन  $CO_2$  व  $y/2$  आयतन जल-वाष्प देती है। [गैलुसैक नियम के अनुसार—“गैसों में अणुओं की मख्या आयतन के समानुपाती होती है।”]

12 मिली हाइड्रोकार्बन के लिए समीकरण निम्न होगी —



समीकरण से निम्न बातें स्पष्ट हैं ;

(अ) निर्मित  $CO_2$  का आयतन  $= 12x$  मिली

(ब) प्रयुक्त  $O_2$  का आयतन  $= 12(x + y/4)$  मिली

लेकिन जैसा दिया गया है,

$$\text{बनी हुई } CO_2 = 24 \text{ मिली} = 12x \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{एव प्रयुक्त } O_2 &= 50 - (32 - 24) \\ &= 42 \text{ मिली} = 12(x + y/4) \end{aligned} \quad (2)$$

(1) व (2) समीकरणों को हल करने पर  $x=2$  एव  $y=6$  आता है।

अतः आणविक सूत्र  $= C_2H_6$

**वैकल्पिक विधि (Alternative Method)**

आँकड़ों से स्पष्ट है कि 12 मिली हाइड्रोकार्बन 42 मिली ऑक्सीजन से मिलकर 24 मिली  $CO_2$  बनाता है।

अतः 12 मिली हाइड्रोकार्बन बनाता है 24 मिली  $CO_2$

∴ 1 मिली हाइड्रोकार्बन बनाता है 2 मिली  $CO_2$

या एक अणु हाइड्रोकार्बन बनाता है 2 अणु  $CO_2$

लेकिन 2 अणु  $CO_2$  में 2C परमाणु हैं।

∴ एक अणु हाइड्रोकार्बन में 2 कार्बन परमाणु हैं।

पुनः 12 मिली हाइड्रोकार्बन को चाहिए 42 मिली ऑक्सीजन

1 मिली हाइड्रोकार्बन को चाहिए  $\frac{42}{12}$  मिली ऑक्सीजन

या 1 अणु हाइड्रोकार्बन को चाहिए  $\frac{42}{12}$  अणु या 7 परमाणु ऑक्सीजन

चूँकि 1 अणु हाइड्रोकार्बन में 2 परमाणु कार्बन हैं और 2 कार्बन परमाणुओं या 4 परमाणु ऑक्सीजन चाहिए।

∴ शेष  $7-4=3$  परमाणु ऑक्सीजन हाइड्रोजन से क्रिया कर जल बनायेंगे।

लेकिन 3 परमाणु ऑक्सीजन  $\equiv 6$  परमाणु हाइड्रोजन

(. दहन के लिए  $H_2 + O = H_2O$ )

∴ हाइड्रोकार्बन में हाइड्रोजन परमाणु  $= 6$

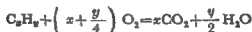
अतः आणविक सूत्र  $= C_2H_6$

**उदाहरण 16** एक कार्बनिक यौगिक, जिसमें केवल हाइड्रोजन तथा कार्बन थे, के 14 मिली को ऑक्सीजन के आधिक्य के साथ मिला कर मिश्रण को गैस आयतन-मापी नली में विस्फोटित किया गया। निम्नलिखित सूच्याएँ (ताप तथा दाब के लिए सशोधित) प्राप्त हुईं.—

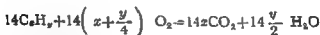
विस्फोटन तथा ठण्डा करने पर आयतन में कमी  $= 28$  मिली। शेष को KOH के विलयन के साथ मिलाने पर आयतन में कमी  $= 14$  मिली।

गैस कौनसा साधारण हाइड्रोकार्बन हो सकती है ?

माना कि हाइड्रोकार्बन का सूत्र  $C_xH_y$  है। एक आयतन के दहन के लिए समीकरण निम्न प्रकार लिखी जा सकती है —



अतः 14 मिली आयतन के लिए समीकरण इस प्रकार होगी :



समीकरण द्वारा विस्फोटन तथा ठण्डा करने के बाद आयतन में कमी (पहली

$$\text{कमी}) = 14 + 14 \left( x + \frac{y}{4} \right) - 14x$$

$$= 14 \left( 1 + \frac{y}{4} \right)$$

(जल का आयतन नगण्य माना गया है।)

गैस को KOH विलयन में प्रवाहित करने से आयतन में कमी (दूसरी कमी)

$$= CO_2 \text{ का आयतन} = 14x$$



दिए हुए आकड़ों से,

$$\text{पहली कमी} = 28 \text{ मिली}$$

$$\text{दूसरी कमी} = 14 \text{ मिली}$$

$$\text{अतः } 14 \left( 1 + \frac{y}{4} \right) = 28 \text{ और } 14x = 14$$

$$\text{हल करने पर } x = 1 \text{ और } y = 4$$

अतः हाइड्रोकार्बन का आणविक सूत्र  $\text{CH}_4$  है, जो मेथेन है।

**उदाहरण 17.** जब 8.1 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन का विस्फोटन किया गया (ऑक्सीजन के आधिक्य में) और इसे ठण्डा किया गया, तो आयतन में 16.2 मिली की कमी पाई गई। यदि वा.घं० 8 हा, तो सूत्र क्या होगा ?

माना कि हाइड्रोकार्बन का सूत्र  $\text{C}_x\text{H}_y$  है।

हाइड्रोकार्बन के 1 आयतन के दहन की समीकरण निम्न होगी :—



8.1 मिली हाइड्रोकार्बन के दहन की समीकरण इस प्रकार होगी :—



समीकरण से विदित है कि विस्फोटन और ठण्डा होने के बाद कमी

$$\begin{aligned} (\text{पहली कमी}) &= 8.1 + 8.1 \left( x + \frac{y}{4} \right) - 8.1x \\ &= 8.1 \left( 1 + \frac{y}{4} \right) \end{aligned}$$

लेकिन आकड़ों के अनुसार यह कमी = 16.2 मिली

$$8.1 \left( 1 + \frac{y}{4} \right) = 16.2$$

$$\text{या } y = 4$$

अतः हाइड्रोकार्बन का सूत्र  $\text{C}_x\text{H}_4$  होगा।

और अणु भार =  $12x + 4$  होगा।

$$\text{किन्तु दिया हुआ अणु भार} = 2 \times \text{वा.घं०} = 2 \times 8 = 16$$

$$\therefore 12x + 4 = 16$$

$$\text{या } x = 1$$

$\therefore$  हाइड्रोकार्बन का आणविक सूत्र  $\text{CH}_4$  है।

### पुनरावृत्तन (Recapitulation)

अणुभार निर्धारण—

(क) रजत लवण विधि—कार्बनिक अम्लों के लिए :

$$\frac{\text{रजत लवण का भार (x)}}{\text{रजत का भार (y)}} = \frac{\text{रजत लवण का तुल्यांकी भार (E+107)}}{\text{रजत का तुल्यांकी भार (108)}}$$

या  $E - \left( \frac{x}{y} \times 108 \right) - 107 = \text{अम्ल का तुल्यांकी भार}$

अब अणु भार = तुल्यांकी भार  $\times$  क्षारकता

(ख) प्लैटिनीक्लोराइड विधि—बेसों के लिए

$$\text{बेस (B) का अणुभार} = \frac{1}{2} \left[ \frac{x}{y} \times 195 - 410 \right] \times n$$

जहाँ कि  $x = \text{प्लैटिनीक्लोराइड का भार}$

$y = \text{ज्वलन के बाद अवशिष्ट Pt का भार}$

और  $n = \text{बेस की प्रभक्तता}$

### प्रश्न

1 किसी कार्बनिक यौगिक में विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए—

0.118 ग्राम ने 0.264 ग्राम  $\text{CO}_2$  व 0.162 ग्राम  $\text{H}_2\text{O}$  दिया। 0.17 ग्राम ने  $20^\circ \text{C}$  व 769 मिली दाब पर 6.1 मिली शुष्क नाइट्रोजन दी। सरलतम सूत्र ज्ञात करो। (उत्तर  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}$ )

2 एक कार्बनिक यौगिक में C, H, N, O थे। 0.135 ग्राम ने दहन पर 0.198 ग्राम  $\text{CO}_2$ , 0.108 ग्राम जल दिया और इसी मात्रा ने एन०टी०पी० पर 168 मिली नाइट्रोजन दी। यौगिक का मूलानुपाती सूत्र ज्ञात करो। (उत्तर  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2$ )

3 किसी कार्बनिक यौगिक (A), जिसमें 40% C, 6.7% H और शेष ऑक्सीजन है, का वा०घ० 15 है। सान्द्र KOH के साथ अभिकृत करने पर इसमें (B) और (C) दो यौगिक दिए। (B) ने उपचयन पर (A) दिया और (C) ने फेलिंग विलयन और अमोनियामय  $\text{AgNO}_3$  विलयन को अपचित किया। बताओ (A) क्या है? सम्बंधित अभिक्रियाओं का वर्णन करो। (उत्तर  $\text{HCHO}$ )

4 एक कार्बनिक द्वि क्षारकी अम्ल के 3.375 ग्राम ने दहन पर 0.3960 ग्राम  $\text{CO}_2$  व 0.1215 ग्राम जल दिया। इसका रजत लवण 59.34% रजत रखता है। मूलानुपाती और आणविक सूत्र निर्धारित करो। (उत्तर  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$ )

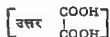
5 C, H, N, O युक्त कोई कार्बनिक यौगिक के 0.2250 ग्राम न दहन पर 0.4400 ग्राम  $\text{CO}_2$  दी। 0.2250 ग्राम इसी यौगिक ने पहले सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  और  $\text{CuSO}_4$  के साथ गम करने पर और बाद में  $\text{NaOH}$  के साथ विलयन करने पर  $\text{NH}_3$  दी जिसने 10 मिली  $\frac{\text{N}}{10}$   $\text{HCl}$  अम्ल उदासीन किया। बाष्प 23 निकाला गया। जब  $\text{HNO}_2$  से अभिकृत किया गया तो दूसरा यौगिक जिसमें C, H और O ही थे प्राप्त हुआ। इस यौगिक ने  $\text{NaOH}$  विलयन और आयोडीन के साथ गर्म किए जाने पर आयोडोफॉर्म दिया। मूल यौगिक क्या है? इसका आणविक और संरचना सूत्र ज्ञात करो।  
(उत्तर  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ )

6 C, H, O और N युक्त किसी कार्बनिक यौगिक ने निम्न विश्लेषणात्मक परिणाम दिए :—

0.42 ग्राम यौगिक ने दहन पर 0.924 ग्राम  $\text{CO}_2$  व 0.243 ग्राम जल दिया। 0.208 ग्राम पदार्थ जब  $\text{NaOH}$  के साथ आसुत किया गया, तो उसने  $\text{NH}_3$  दी, जिसने 30 मिली  $\frac{\text{N}}{20}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  विलयन को उदासीन किया। मूलानुपाती सूत्र का परिकलन करो।  
(उत्तर  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$ )

7 एक कार्बनिक अम्ल जिसमें C, H व O है, ने विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए —

0.324 ग्राम ने 0.3168 ग्राम  $\text{CO}_2$  तथा 0.0648 ग्राम जल दिया। एथिल एटर 71 बाष्प घनत्व लगभग 71 था। अम्ल का संरचना सूत्र ज्ञात करो।



8 किसी एक आम्लिक कार्बनिक बेस में 53.3% C 15.6% H और 31.1% N है। इसके 0.1087 ग्राम प्लेटिनीक्लोराइड ने ज्वलन पर 0.0424 ग्राम प्लेटिनम दिया। बेस का आणविक सूत्र निकालो।  
(उत्तर  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ )

9 किसी एक-आम्लिक कार्बनिक बेस का निम्न विश्लेषणात्मक परिणाम से आणविक सूत्र ज्ञात करो —

(1) 0.100 ग्राम 0.288 ग्राम  $\text{CO}_2$  व 0.0756 ग्राम जल दिया।

(2) 0.200 ग्राम ने  $15^\circ \text{ में } 760$  मिमी दाब पर 18 मिली शुष्क N दी।

(3) 0.400 ग्राम प्लेटिनीक्लोराइड ने 0.125 ग्राम प्लेटिनम का अवशेष दिया।  
(उत्तर  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ )

10. किसी काबनिक यौगिक ने विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए —  
 0.2137 ग्राम ने दहन पर 0.1989 ग्राम जल दिया। 0.152 ग्राम के 27.5 मिली जल में विलयन का हिमांक  $0.179^{\circ}$  से० कम हो जाता है। (जल के लिए  $K = 1.86$ )। यौगिक का आणविक सूत्र ज्ञात करो। (उत्तर  $C_3H_6O$ )

11. 12 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन 90 मिली ऑक्सीजन के साथ मिलाया गया। मिश्रण का गैस आयतन-मापी नली में विस्फोट किया गया। विस्फोट के बाद मिश्रण का आयतन 72 मिली था।  $KOH$  विलयन डालने पर 36 मिली कम हो गया और शेष ऑक्सीजन बची। हाइड्रोकार्बन का सूत्र ज्ञात करो।

(उत्तर :  $C_3H_8$ )

12. 20 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन ऑक्सीजन के आधिक्य में विस्फोट की गई। शीतलीकरण पर 30 मिली संकुचन हुआ।  $KOH$  विलयन में मिलाए के बाद पुनः 40 मिली का संकुचन हुआ। गैस का आणविक सूत्र क्या है ?

(उत्तर  $C_2H_2$ )

13. किसी कोल गैस (Coal gas) के मिश्रण में  $H_2$ ,  $CH_4$  व  $CO$  पाई गई। इसके 20 मिली को गैस आयतनमापी नली में 80 मिली ऑक्सीजन के साथ विस्फोट किया गया। शीतलीकरण के बाद आयतन 68 मिली था।  $KOH$  के मिलाने के बाद, 20 मिली आयतन घट गया। कोल गैस की प्रतिशत रचना ज्ञात करो।

(उत्तर :  $H_2 = 50\%$ ,  $CH_4 = 40\%$ ,  $CO = 10\%$ )

14.  $H_2$ ,  $CH_4$  व  $CO$  के मिश्रण के 25 मिली को 25 मिली ऑक्सीजन के साथ मात्र  $H_2SO_4$  की उपस्थिति में विस्फोट किया गया और पूर्ण आयतन 17.5 मिली हो गया।  $KOH$  विलयन के साथ अधिकृत हान पर आयतन पुनः 7.5 मिली हो गया। मौलिक मिश्रण की रचना ज्ञात करो।

(उत्तर  $H_2 = 15$  मिली  $CH_4 = 5$  मिली,  $CO = 5$  मिली)

15. एक हाइड्रोकार्बन का 20 मिली ऑक्सीजन के आधिक्य में विस्फोट किया गया। विस्फोटन के पश्चात् शीतलीकरण पर 30 मिली का संकुचन हुआ।  $KOH$  विलयन डालने पर पुनः 40 मिली आयतन संकुचित हुआ। इसका आणविक सूत्र ज्ञात करो।

(उत्तर  $C_2H_2$ )

16. 12 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन ऑक्सीजन के आधिक्य में विस्फोट की गई। विस्फोट के बाद आयतन में 30 मिली का संकुचन हुआ।  $KOH$  डालने पर पुनः 24 मिली आयतन में संकुचन हुआ। गैसीय हाइड्रोकार्बन का आणविक सूत्र निकालो। सभी आयतन एक ही ताप और दाब पर मापे गए हैं। (उत्तर  $C_2H_6$ )

17 दो कार्बनिक यौगिक 'अ' तथा 'ब' में  $C=40\%$  व  $H=6.7\%$  है, ये दोनों में ही ऑक्सीजन है। 'अ' का वाष्प घनत्व 30 है व 'ब' का अणुभार 180 है। 'ब' फेलिंग विलयन का अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट के विलयन को अपचित करता है। 'अ' फेलिंग विलयन व अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट को अपचित नहीं करता। नेप्तिन मोडियम बाइकार्बोनेट के विलयन के साथ क्षार देता है। रासायनिक समीकरण देकर 'अ' तथा 'ब' के सूत्र ज्ञान कीजिए तथा उनका नाम व संरचनात्मक सूत्र लिखिए। (उत्तर  $CH_3COOH$ , ऐसीटिक अम्ल;  $C_6H_{12}O_6$ , लूकोस)

18 एक प्राथमिक ऐमीन में केवल  $C$ ,  $H$  और  $N$  है। इसके 0.600 ग्राम के विश्लेषण करने पर 1.170 ग्राम  $CO_2$  और 0.840 ग्राम  $H_2O$  बनता है। इसका वाष्प घनत्व 22.5 है। इस यौगिक का अणुसूत्र निकालिए और संभावित संरचनात्मक सूत्र लिखिए। (जोधपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1970)  
(उत्तर  $C_2H_7N$ ,  $C_2H_5NH_2$ )

19. परीक्षण करने पर कार्बन, हाइड्रोजन व ऑक्सीजन युक्त यौगिक 'A' ने निम्नलिखित परिणाम दिए —

- (i)  $C=62.06\%$ ,  $H=10.35\%$ , वाष्प घनत्व=29,
- (ii) यौगिक 'A' ने सोडियम बाइसल्फाइट के साथ एक क्रिस्टलीय यौगिक 'B' दिया,
- (iii) यौगिक 'A' ने क्षार की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म के साथ एक यौगिक 'C' दिया;
- (iv) यौगिक 'A' ने ऑक्सीकृत होने पर एक-क्षारकीय अम्ल 'D' दिया जिसके सिल्वर लवण (0.3340 ग्राम) को वहन करने पर सिल्वर (0.2160 ग्राम) प्राप्त हुआ। यौगिक A, B, C तथा D क्या है व उनके संरचनात्मक सूत्र लिखिए।  $[C, 12, H, 1, Ag, 108]$   
यौगिक 'A' की निम्नलिखित अभिकर्मकों के साथ रासायनिक प्रतिक्रिया बताइए।—

- (i) हाइड्रोसाइबानिक अम्ल,
- (ii) हाइड्रॉक्सीमिन ऐमीन, व
- (iii) क्षार की उपस्थिति में बायोडीन।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

[उत्तर A,  $CH_3COCH_3$ , B,  $(CH_3)_2C(OH)SO_3Na$ ,  
C,  $(CH_3)_2C(OH)CCl_3$ , D,  $CH_3COOH$ ]

20. एक-क्षारकी अम्ल क, जिसका सरलतम सूत्र  $CH_2O_2$  है, का एक ग्राम 21.725 मिली नॉर्मल सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का उदासीन करता है।

यह मेथिल ऐल्कोहॉल और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस के साथ यम किए जाने पर एक उदासीन यौगिक छ जिसमे कार्बन की प्रतिशत मात्रा 40 है और हाइड्रोजन की प्रतिशत मात्रा 6.66 है, व जिसका वाष्प घनत्व 30 है, देता है। यौगिक क ओर छ के संरचना सूत्र लिखिए। इनकी रासायनिक अभिक्रियाएँ भी दीजिए।  
[NaOH का तुल्यांकी भार 40 है] (यू०पी० इन्टर, 1972)

(उत्तर :  $\text{HCOOH}$ ;  $\text{HCOOCH}_3$ )

21 एक यौगिक A ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ) ऐल्कोहॉली पोटेश के साथ अधिक मात्रा में B ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) व कम मात्रा में C ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ ) देता है। B ऑक्सीकृत करने पर D ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ )  $\text{CO}_2$  व जल देता है। B हाइड्रोब्रोमिक अम्ल के साथ E ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ) देता है। यौगिक A से E तक ज्ञात करो व अभिक्रिया प्रक्रम के साथ समझाइए कि E क्यों A से भिन्न है तथा  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  की अभिक्रिया प्रक्रम भी समझाइए।

(उत्तर A,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ; B,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; C,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  
D,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , E,  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ )

22. एक अमृतपुन हाइड्रोकार्बन A पहले HBr और फिर जलीय KOH से क्रिया कर एक ऐल्कोहॉल B देता है जो ऑक्सीकरण करने पर एक समान कार्बन परमाणु संख्या वाला कीटोन C देता है। आयोडीन और KOH से क्रिया करने पर C आयोडोफॉर्म देता है। A, B और C के संरचना सूत्र लिखो और अभिक्रियाएँ भी समझाओ।  
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(उत्तर : A,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , B,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ; C,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )

23. (अ) वह कौन-सा ऐलिडहाइड है, जिसके फेनिल हाइड्रॉजोन व्युत्पन्न में 20.9% हाइड्रोजन है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972;

राज० पी०एम०टी०, 1974)

(उत्तर :  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , ऐसेट-ऐलिडहाइड)

(ब) एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल में C=40%, तथा H=6.66% है। इसके 0.334 ग्राम सिल्वर लवण ने 0.216 ग्राम चाँदी दी। अम्ल का अणु सूत्र ज्ञात कीजिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

(उत्तर :  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ )

24. निम्नलिखित सूचनाओं के आधार पर यौगिक A, B और C को पहचानिए व अभिक्रियाओं को समझाइए—

एक कार्बनिक यौगिक, जिसमें C=20%, H=6.66% और N=46.66% है और जिसका वा०घ०=30 है, निम्न अभिक्रियाएँ दर्शाता है :

- (i) अकेले गर्म करने पर यह एक अन्य यौगिक B देता है तथा  $\text{NH}_3$  गैस निकलती है। यौगिक B  $\text{NaOH}$  और  $\text{CuSO}_4$  विलयनों के साथ गुलाबी रंग देता है।
- (ii) क्षार के साथ गर्म करने पर अमोनिया निकलती है।
- (iii) ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिकृत करने पर एक यौगिक  $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)$  बनाता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

[उत्तर : A,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , B,  $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$  (बाइयूरेट)  
C,  $\text{NH}_2\text{CONHCOCH}_3$  (ऐसीटिल यूरिया)]

25. एक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जिसका वाष्प घनत्व 39 है अनार्रें  $\text{AlCl}_3$  की उपस्थिति में  $\text{CH}_3\text{Cl}$  में क्रिया कर एक दूसरा हाइड्रोकार्बन B (वाष्प घनत्व - 46 बनाता है)। B ऑक्सीकृत होकर C बनाता है जो सोडा लाइम के साथ गर्म करने पर पुन हाइड्रोकार्बन A बनाता है। A, B और C क्या है ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

(उत्तर A,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , B,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , C,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ )

26 एक कार्बनिक यौगिक में कार्बन 40.57 प्रतिशत, हाइड्रोजन 8.53 प्रतिशत, नाइट्रोजन 23.35 प्रतिशत और शेष ऑक्सीजन है। इसकी ब्रोमीन तथा क्रास्टिक पोटैश में अभिक्रिया करने पर एक रंगहीन अमोनिया जैसी गैस निकलती है जो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस से घूम बनाती है। यह गैस नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया करने पर एक ऐल्कोहॉल और नाइट्रोजन गैस बनाती है। पदार्थ का अणुभार 59 है। इस यौगिक का सरचना सूत्र लिखिए।

(यू०पी० इन्टर, 1973)

(उत्तर  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ )

27 एक कार्बनिक यौगिक (क), जिसमें कार्बन 92.3 प्रतिशत, तथा हाइड्रोजन 7.7 प्रतिशत है, का अणुभार 26 है। ब्रोमीन से अभिक्रिया करने पर इससे एक यौगिक (ख) बना जिसमें ब्रोमीन 92.5 प्रतिशत थी तथा हाइड्रोब्रोमिक अम्ल से अभिक्रिया कराने पर इससे एक यौगिक (ग) बना जिसमें ब्रोमीन 85.1 प्रतिशत थी। (क), (ख) तथा (ग) के सरचना सूत्र दीजिए तथा इन अभिक्रियाओं को समझाइए।

(यू०पी० इन्टर, 1974)

[उत्तर (क)  $\text{C}_2\text{H}_2$  (ख)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  (ग)  $\text{CH}_3\text{CHBr}_2$ ]

28 एक कार्बनिक यौगिक, जिसका वाष्प घनत्व 29 है, में 62.06% कार्बन तथा 10.35% हाइड्रोजन है। यह यौगिक हाइड्रॉक्लोरिक ऐमीन से अभिक्रिया

करके एक योगिक देता है जिसमें 19.17% नाइट्रोजन है पर अमोनिया से क्रिया करके कोई योगात्मक योगिक नहीं बनाता। बताइए कि योगिक क्या है ?

(राज० पी०एम०टी०, 1976)

(उत्तर :  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , ऐसीटोन)

29. एक कार्बनिक योगिक (X) में  $\text{C}=16.27\%$ ,  $\text{H}=0.667\%$ ,  $\text{Cl}=72.20\%$  उपस्थित है। यह फलन विलयन को अपचित कर देता है तथा ऑक्सीकरण करने पर एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल (Y) देता है जिसमें  $\text{C}=14.67\%$ ,  $\text{H}=0.61\%$ ,  $\text{Cl}=65.15\%$ । सोडा लाईम के साथ भासवन करने पर (Y) एक मीठी सुगन्ध वाला द्रव (Z) बनाता है जिसमें 89.12% क्लोरीन है।

(Z) को (X) से भी क्षार के साथ गर्म करके प्राप्त किया जा सकता है।

(X), (Y) तथा (Z) के नरचनात्मक सूत्र क्या हैं ? अभिक्रियाओं को समीकरण सहित स्पष्ट कीजिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

(उत्तर  $\text{X}=\text{CCl}_3\text{CHO}$ ,  $\text{Y}=\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Z}=\text{CHCl}_3$ )

30. एक कार्बन व हाइड्रोजन युक्त गैस के 5 मिली को ऑक्सीजन के आधिक्य (30 मिली) के साथ मिलाया गया और मिश्रण को विद्युत् की चिंगारी से विस्फोटित कराया गया। विस्फोटन के पश्चात् बचे हुए गैस मिश्रण का आयतन 25 मिली था। साम्द्र  $\text{KOH}$  जलने पर आयतन का 15 मिली तक संकुचन हो गया, बची हुई गैस शुद्ध ऑक्सीजन थी। सभी आयतन एन०टी०पी० पर बदले गए हैं। गैसीय हाइड्रोकार्बन का अणु सूत्र ज्ञात कीजिए।

(आई०आई०टी० प्रवेश प्रतियोगिता, 1979) (उत्तर :  $\text{C}_2\text{H}_4$ )



परिशेषिकाएँ  
(Appendices)

## कुछ प्रमुख तुलनाएँ

(Some Important Comparisons)

## 1. न्यूक्लिओफिल और इलेक्ट्रोफिल

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

## न्यूक्लिओफिल

1. ये जातियाँ इलेक्ट्रॉन प्रचुर (electron rich) होती हैं।

2. ये इलेक्ट्रॉन युग्म दे सकते हैं।

3. इन्हें लूइस क्षारक कहते हैं।

4. इनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म होता है जो परमाण्वीय नाभिक से अधिक दृढ़ता से नहीं जुड़ा रहता।

5. ये जातियाँ प्रायः ऋणात्मक होती हैं।

उदाहरण—

$H_2O, ROH, OH^-, RO^-, R^-, H^-, Br^-, NH_3, CN^-, RNH_2, R_2NH$  आदि।

## इलेक्ट्रोफिल

ये इलेक्ट्रॉन-भूय (electron-deficient) होती हैं।

ये इलेक्ट्रॉन-युग्म ग्रहण करते हैं।

इन्हें लूइस अम्ल कहते हैं।

इसमें रिक्त ऑर्बिटल होता है जो न्यूक्लिओफिल से इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करता है।

ये प्रायः धनायन होते हैं।

उदाहरण—

$H^+, Br^+, R^+, BF_3, NO_2^+, R_3C^+, AlCl_3, ZnCl_2, SO_3$ , आदि।

## 2. ऐल्केन्स, ऐल्कीन्स और ऐल्काइन्स

(राज० पी०एम०टी०, 1971)

## मेथेन

## एथिलीन (एथीन)

## ऐसीटिलीन (एथाइन)

1. गैस है

2. सरचनात्मक सूत्र



गैस है



गैस है।



मेथेन	एथिलीन (एथीन)	ऐसीटिलीन (एथाइन)
3. इसमें कार्बन परमाणु में $sp^3$ मकरण होता है।	इसमें कार्बन परमाणुओं पर $sp^3$ सकरण होता है।	इसमें कार्बन परमाणुओं पर $sp$ मकरण होता है।
4. ज्योतिहीन ज्वाला देकर जलती है।	धुएँदार दीप्त ज्वाला देकर जलती है।	धुएँदार बहुत चमकीली ज्वाला देकर जलती है।
5. क्षारीय $KMnO_4$ के विलयन को रंगहीन नहीं करती है।	$KMnO_4$ का विलयन रंगहीन हो जाता है।	$KMnO_4$ का विलयन रंगहीन हो जाता है।
6. ब्रोमीन युक्त जल से कोई क्रिया नहीं होती है।	ब्रोमीन युक्त जल रंगहीन हो जाता है।	ब्रोमीन युक्त जल रंगहीन हो जाता है।
7. अमोनियामय $AgNO_3$ से कोई क्रिया नहीं होती है।	अमोनियामय $AgNO_3$ से कोई क्रिया नहीं होती है।	$C_2Ag_2$ के बनने के कारण श्वेत अवक्षेप बनता है।
8. अमोनियामय क्यप्रस क्लोराइड से कोई क्रिया नहीं होती है।	अमोनियामय क्यप्रस क्लोराइड से कोई क्रिया नहीं होती है।	$C_2Cu_2$ का लाल अवक्षेप बनता है।
9. इसमें दो बन्धों के बीच का कोण $109^\circ 28'$ का होता है।	इसमें बन्धों के बीच का कोण $120^\circ$ का होता है।	इसमें दो बन्धों के बीच का कोण $180^\circ$ का होता है।
10. इसमें चारों बन्ध बन्ध होते हैं।	इसमें कार्बन के मध्य एक सिंगमा और एक पाई बन्ध होता है तथा सभी $C-H$ बन्ध $\sigma$ बन्ध होते हैं।	इसमें $C \equiv C$ में एक सिंगमा व दो पाई बन्ध होते हैं। दोनों $C-H$ बन्ध $\sigma$ बन्ध होते हैं।
11. ऐलेक्स में $C-C$ बन्ध लम्बाई $1.54 \text{ \AA}$ होती है। मेथेन में केवल $C-H$ बन्ध होते हैं जिसकी बन्ध लम्बाई $1.07 \text{ \AA}$ होती है।	इसमें $C=C$ बन्ध लम्बाई $1.34 \text{ \AA}$ होती है।	इसमें $C \equiv C$ बन्ध लम्बाई $1.20 \text{ \AA}$ होती है।

ऐलिफेंटिक हाइड्रोकार्बन्स

1. कार्बन की प्रतिशत मात्रा कम होती है, अतः धुएँदार लौ देकर नहीं जलते हैं।
2. ये विद्युत्-शुद्धल योगिक हैं।
3. प्रत्येक श्रेणी के पहले कुछ सदस्य रंगहीन गैसों हैं।
4. सामान्यतया ये योगिक नाइट्रिक एसिड से क्रिया नहीं करते हैं।
5. पैराफिन्स (संतृप्त हाइड्रोकार्बन्स) सल्फ्यूरिक एसिड से क्रिया नहीं करते हैं जबकि ऐल्कीन्स योगात्मक क्रियाफल बनाते हैं।
6. हैलोजेन्स से क्रिया करके पैराफिन्स, केवल प्रतिस्थापन क्रियाफल बनाते हैं जबकि असंतृप्त हाइड्रोकार्बन्स योगात्मक क्रियाफल देते हैं।
7. पैराफिन्स का आवसीकरण कठिन है लेकिन ऐल्कीन्स और ऐल्काइन्स सुगमता से ऑक्सीकृत हो जाते हैं।
8. इनमें फीडेल और फ्राफ्ट्स की अभिक्रिया नहीं होती है।
9. इनके हाइड्रोक्सी व्युत्पन्न उदासीन होते हैं।

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स

- कार्बन की प्रतिशत मात्रा बहुत अधिक होती है, अतः धुएँदार लौ देकर जलते हैं।
- ये बन्ध शुद्धल योगिक होते हैं।
- पहले कुछ सदस्य रंगहीन द्रव हैं जिनकी विशेष गन्ध होती है।
- ये नाइट्रिक एसिड से क्रिया करते हैं और नाइट्रीकरण करने पर नाइट्रो-व्युत्पन्न देते हैं।
- सल्फ्यूरिक एसिड से क्रिया करके इनका सल्फोनीकरण होता है और सल्फोनिक व्युत्पन्न बनते हैं।
- ये क्लोरीन या ब्रोमीन से क्रिया करके सामान्यतया प्रतिस्थापन क्रियाफल देते हैं (हेनोजेनीकरण)।
- बेन्जीन के अनिरिक्त, ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स सुगमता से ऑक्सीकृत हो जाते हैं।
- इनमें फीडेल और फ्राफ्ट्स की अभिक्रिया होती है।
- इनके हाइड्रोक्सी व्युत्पन्न (फिनोल्स) अल्प अम्लीय होते हैं।

(राज० पी०एम०टी०, 1971, 1974)

## 4. मेवेनॉल और एवेनॉल

अभिक्रियाएँ	मेवेनॉल (मेथिल ऐल्कोहॉल), $\text{CH}_3\text{OH}$	एवेनॉल (एथिल ऐल्कोहॉल), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
1. भौतिक अवस्था	रगहीन द्रव है जिसका घनत्वनाक $65^\circ$ से० होता है। हाइड्रोजन बन्धन के कारण सघन होता है।	रगहीन द्रव है जिसका घनत्वनाक $78.5^\circ$ से० होता है। हाइड्रोजन बन्धन के कारण सघन होता है।
2. आयोडोफार्म परीक्षण	मेथिल ऐल्कोहॉल आयोडोफार्म परीक्षण नहीं देता है।	एथिल ऐल्कोहॉल, आयोडीन और $\text{NaOH}$ के क्रियम से क्रिया करके आयोडोफार्म देता है। $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{I}_2 + 6\text{NaOH} + \text{CHI}_3 + \text{HCOONa} + 5\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$
3. सोडियम की क्रिया	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2$	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2$
4. $\text{PCl}_5$ से क्रिया	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
5. ऑक्सीकरण	फार्मैटेन्डहाइड प्राप्त होती है।	ऐसेटोएन्डहाइड प्राप्त होती है।
6. सैलिमिलिक ऐसिड और सल्फ्यूरिक ऐसिड के साथ गर्म करने पर	मेथिल सैलिसिलेट बनने के कारण ऑयल ऑफ विन्टर ग्रीन (oil of winter green) की गंध आती है।	ऑयल ऑफ विन्टर ग्रीन की गंध नहीं आती है।
7. गरीर क्रियात्मक क्रिया	विप्रेना है।	नशा खाने वाला है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1978)

## 5. एथेनॉल और फिनोल

अभिक्रियाएं	एथेनॉल (एथिल ऐल्कोहॉल), $C_2H_5OH$	फिनोल, $C_6H_5OH$
असमानता प्रदर्शित करने वाली अभिक्रियाएं		
1. भौतिक अवस्था	द्रव	क्रिस्टलीय ठोस
2. $NaOH$ से क्रिया	कोई क्रिया नहीं होती।	सोडियम फिनेट ( $C_6H_5ONa$ ) प्राप्त होता है।
3. लिटमस पत्र से क्रिया	कोई क्रिया नहीं होती।	जलीय विलयन नीले लिटमस को लाल करता है।
4. $FeCl_3$ से अभिक्रिया	कोई क्रिया नहीं होती।	अम्लीय है।*
5. जिक की धूल के साथ शर्श करने पर	कोई क्रिया नहीं होती।	बमनी रंग प्राप्त होता है।
6. ऑक्सीकरण	कोई क्रिया नहीं होती।	बेन्जीन प्राप्त होती है।
7. नाइट्रिक ऐसिड और सल्फ्यूरिक ऐसिड की अभिक्रिया	ऐसेटेट्रिहाइड प्राप्त होता है। एस्टर बनते हैं।	$C_6H_5OH + Zn \rightarrow C_6H_6 + ZnO$ कोई क्रिया नहीं होती है। नाइट्रीकरण और सल्फोनीकरण होता है।
8. डाइजोनियम लवणों से अभिक्रिया	कोई क्रिया नहीं होती।	रजक प्राप्त होते हैं।
9. वैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ सघनन	कोई क्रिया नहीं होती।	फिनोलफेनिल बनती है।
समानता प्रदर्शित करने वाली अभिक्रियाएं		
1. $PCl_5$ से क्रिया	$C_2H_5OH + PCl_5 \rightarrow C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl$	$C_6H_5OH + PCl_5 \rightarrow C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$ (अल्प मात्रा)
2. ऐसीटिलीकरण	$C_2H_5OH + CH_3COCl \rightarrow C_2H_5OOCCH_3 + HCl$ एस्टर	$C_6H_5OH + CH_3COCl \rightarrow C_6H_5OOCCH_3 + HCl$ एस्टर
3. सोडियम धातु से अभिक्रिया	सोडियम एथॉक्साइड ( $C_2H_5ONa$ ) प्राप्त होता है।	सोडियम फिनेट ( $C_6H_5ONa$ ) प्राप्त होता है।

\* फिनिल प यदि अम्लीय गुण दिखाता है ध्यान ( $C_6H_5O^-$ ) से जनुवाद के कारण होता है।

## 6 योगात्मक बहुलकीकरण और सघनन बहुलकीकरण (राज० पी०एम०टी०, 1975)

### योगात्मक बहुलकीकरण

- 1 एक ही पदार्थ के दो या अधिक अणुओं का मगठन है।
- 2 सामान्यता किसी भी पदार्थ के अणु नहीं निकलते हैं।
- 3 बहुलक का अणुभार क्रियाकारी पदार्थ के अणुभार का हमेशा गुणक होता है।
- 4 यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है।
- 5 इसमें कार्बन-कार्बन के मध्य नया बन्ध स्थापित हो सकता है और नहीं भी हो सकता है।

### सघनन बहुलकीकरण

मगठनकारी पदार्थ समान अथवा भिन्न हो सकते हैं।

इसमें जल, ऐल्कोहॉल, अमोनिया आदि निकलते हैं अथवा नहीं भी निकलते हैं।

सघनन बहुलकीकृत क्रियाफल का अणुभार क्रियाकारी पदार्थ के अणुभार का गुणक हो सकता है और नहीं भी।

यह अनुत्क्रमणीय अभिक्रिया है तथा वास्तविक पदार्थ पुन प्राप्त नहीं हो सकते हैं।

हमेशा कार्बन-कार्बन के बीच नया बन्ध स्थापित होता है।

## 7 एनिलीन और एथिल ऐमीन

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

### एनिलीन ( $C_6H_5NH_2$ )

#### समानताएँ :

- 1 व्यवहार में बेसिक, अतः अम्लों के साथ लवण बनाती है, जैसे  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$  आदि।
- 2 क्लोरोफार्म और ऐल्कोहॉली  $KOH$  के साथ गम करने में कार्बिलऐमीन अभिक्रिया देती है।
- 3 ऐसीटिलीकरण—ऐसीटिल क्लोराइड या ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड से ऐसीटिक व्युत्पन्न देती है।

### एथिल ऐमीन ( $C_2H_5NH_2$ )

बेसिक है, अतः समान अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करती है।

यह भी कार्बिलऐमीन अभिक्रिया देती है।

यह भी ऐसीटिल व्युत्पन्न बनाती है।

ऐनिलीन ( $C_6H_5NH_2$ )	एथिल ऐमीन ( $C_2H_5NH_2$ )
4 ऐल्किलीकरण—ऐल्किल हैलाइडो ने किया करके ऐल्किलित ऐनिलीन्स बनाती है।	समान अभिक्रिया देती है।
<b>भिन्नताएँ</b>	
1. यह प्रयोगात्मक रूप से जल में अविलेय है, इसके जल में निलंबन का सिटमस पत्र पर कोई प्रभाव नहीं होता है।	यह जल में विलेय है और इसका जलीय विलयन साम्य सिटमस को नीला करता है।
2. यह अमोनिया की अपेक्षा अति दुर्बल बेस है।	यह अमोनिया की अपेक्षा प्रबल बेस है।
3. यह नाइट्रस एसिड से क्रिया करके डाइऐजोनियम लवण बनाती है।	यह नाइट्रस ऐमिड से क्रिया करके विभिन्न कार्बनिक यौगिक तथा परिमाणात्मक मात्रा में नाइट्रोजन देती है।
4. इसका नाइट्रीकरण, सल्फोनिकरण और हैलाजिनकरण आदि होता है।	ऐसी कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

8 फॉर्मऐलिडहाइड, ऐसेट-ऐलिडहाइड और ऐसीटोन (राज० पी०एम०टी०, 1974, 1978, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)—इसके लिए अध्याय 15 में ऐल्केनॉल्स और ऐल्केनॉन्स की तुलना देखो।

9 फॉर्मिक एसिड और ऐसीटिक ऐमिड (राज० पी०एम०टी०, 1974, 1978, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)—इसके लिए अध्याय 16 में फॉर्मिक ऐमिड और ऐसीटिक ऐमिड की तुलना देखो।



## 10. एस्टर्स और अकार्बनिक लवण

एस्टर्स	अकार्बनिक लवण
1. चूंकि ये अघ्रवी पदार्थ हैं, अतः इनकी अभिक्रियाएँ मंद होती हैं।	ये घ्रुवी यौगिक हैं, विलयन में आयनन होता है, अतः इनकी अभिक्रियाएँ शीघ्रता से होती हैं।
2. जल-अपघटित होकर भूत एसिड व ऐल्कोहॉल देते हैं।	प्रबल एसिड व प्रबल बेस से बने लवणों का जल-अपघटन नहीं होता है। परन्तु दुर्बल अम्लों व प्रबल बेसों के लवण अथवा क्रम बदलने से प्राप्त लवण क्षारीय या अम्लीय विलयन देते हैं।
3. सामान्यतया ये सुहावनी-गंधयुक्त रंगहीन द्रव हैं।	इनमें से अधिकांश गंधहीन, रंगहीन ठोस पदार्थ हैं।
4. नियमानुसार ये जल में अल्प विलेय हैं, लेकिन कार्बनिक विलायकों में शीघ्र विलेय हैं।	ये जल में विलेय हैं लेकिन कार्बनिक विलायकों में अविलेय हैं।
5. ये सब उदासीन हैं।	प्रबल एसिड व बेस के लवण उदासीन हैं, दुर्बल एसिड व प्रबल बेस के लवण क्षारीय हैं तथा प्रबल एसिड व दुर्बल बेस के लवण अम्लीय हैं।

## 11. ऐसेटऐमाइड और यूरिया

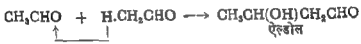
(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1978)

ऐसेटऐमाइड ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ )	यूरिया ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )
<p>1. यह एक क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है जिसका गलनांक <math>82^\circ\text{सें०}</math> होता है।</p> <p>2. इसमें चूहे जैसी गंध आती है।</p> <p>3. यह एक उभयधर्मी (amphoteric) यौगिक है। इसी से यह सान्द्र <math>\text{HCl}</math> के साथ ऐसेटऐमाइड हाइड्रोक्लोराइड तथा मर्क्यूरिक ऑक्साइड के साथ मर्करी ऐसेटऐमाइड बनाता है।  <math display="block">\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2\text{HCl}</math> <math display="block">2\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{HgO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>4. नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया—नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया कर ऐसीटिक अम्ल व नाइट्रोजन देता है।  <math display="block">\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{OHNO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>5. जल-अपघटन करने पर यह ऐसीटिक अम्ल व <math>\text{N}_2</math> देता है।</p> <p>6. बाइयूरेट परीक्षण—ऐसेटऐमाइड यह परीक्षण नहीं देता है।</p>	<p>1. यह एक ज्वेत क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है जिसका गलनांक <math>132^\circ\text{सें०}</math> होता है।</p> <p>2. इसमें कोई गंध नहीं आती है।</p> <p>3. यह एक दुर्बल क्षारक है, अतः नाइट्रिक अम्ल, ऑक्सैलिक अम्ल आदि से क्रिया कर लवण बनाता है।  <math display="block">\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HNO}_2</math> यूरिया नाइट्रेट  <math display="block">2\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2</math> यूरिया ऑक्सैलेट</p> <p>4. यह कार्बन डाइऑक्साइड व नाइट्रोजन देता है।  <math display="block">\text{NH}_2\text{CONH}_2 + 2\text{OHNO} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>5. जल-अपघटन करने पर यह <math>\text{CO}_2</math> व <math>\text{N}_2</math> देता है।</p> <p>6. यह बाइयूरेट परीक्षण देता है अर्थात् जब यूरिया को अकेले गर्म किया जाता है तो यह <math>155^\circ\text{सें०}</math> पर पिघलता है और अमोनिया निकलती है तथा बाइयूरेट नामक ठोस यौगिक बन जाता है। यह यौगिक कॉपर सल्फेट विलयन को एक बूँद तथा <math>\text{NaOH}</math> को कुछ बूँदों के साथ चंगनी रंग देता है।</p>

# कुछ प्रमुख प्ररूपी अभिक्रियाएं

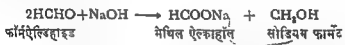
(Some Important Typical Reactions)

1. ऐल्डोल संघनन (Aldol Condensation) (उदयपुर प्रथम वर्ष सी०डी०सी०, 1975) — इस अभिक्रिया में साधारण ताप पर ऐसेटऐल्डिहाइड की तनु क्षार,  $ZnCl_2$  या तनु ऐसिड, से क्रिया कराने पर एक बहुलक ऐल्डोल बनता है। यह क्रिया ऐल्डोल संघनन कहलाती है। ऐल्डोल से ऐल्डिहाइड सुगमता से नहीं बनता है।

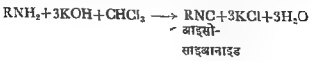


ऐल्डोल, ऐल्डिहाइड और ऐल्कोहॉल दोनों के परीक्षण देता है क्योंकि ये दोनों समूह हममें उपस्थित हैं।

2. कैनिसारो की अभिक्रिया (Cannizzaro's reaction) (राज० पी०एम०टी० 1972, 1976, 1977, 1978) — फॉर्मऐल्डिहाइड, कास्टिक क्षारों से क्रिया करता है जिसके फलस्वरूप उसका एक अणु सघन ऐल्कोहॉल और दूसरा अणु सघन ऐसिड में परिवर्तित हो जाता है।

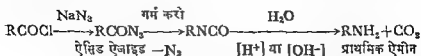


3. कार्बिलऐमीन अभिक्रिया (Carbylamine reaction) — इसको आइसो-साइबानाइड अभिक्रिया भी कहते हैं। इस अभिक्रिया के अनुसार प्राथमिक ऐमीन, क्लोरोफॉर्म या नायोडोफॉर्म से, ऐल्कोहॉली कास्टिक क्षार विलयन की उपस्थिति में क्रिया करके आइसोसाइबानाइड बनाते हैं जिनकी बहुत ही अप्रिय गंध होती है।

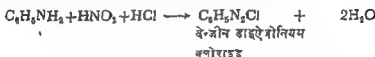


यहाँ R ऐल्किल (जैसे  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  आदि) या ऐरिल (जैसे  $C_6H_5$ ) समूह है।

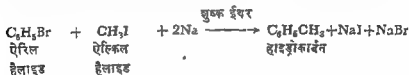
✓ 4. कर्टियस अभिक्रिया (Curtius reaction) (राज०, 1974)—जब ऐसिड क्लोराइड की सोडियम ऐजाइड से अभिक्रिया कराते हैं तो ऐसिल ऐजाइड बनते हैं जो गर्म करने पर क्षारीय या अम्लीय जल-अपघटन से प्राथमिक ऐमीन बनाते हैं।



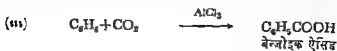
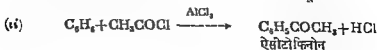
5. डाइऐजो अभिक्रिया (Diaz reaction)—ऐलिफैटिक ऐमीन्स के असमान, ऐरोमैटिक ऐमीन्स (जिनमें केन्द्रक से ऐमीनो समूह सलग्न होता है) नाइट्रस ऐसिड (सोडियम नाइट्राइट और तनु अम्ल) से क्रिया करके डाइऐजोनियम लवण देते हैं और यह अभिक्रिया डाइऐजो अभिक्रिया कहलाती है। जैसे

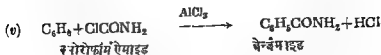
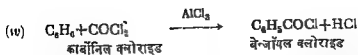


✓ 6. फिटिग की अभिक्रिया (Fittig's reaction)—यह अभिक्रिया ब्रुट्स की अभिक्रिया का एक निस्तार है, जिसमें एक ऐरिल हैलाइड की ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कराई जाती है। यह क्रिया शुष्क ईथरीय विलयन में सोडियम धातु से होती है और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स प्राप्त होते हैं।

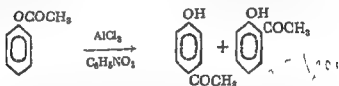


7 फ्रीडेल क्राफ्ट्स की अभिक्रिया (Friedel Craft's reaction) (राज० 1974, राज० पी०एम०टी०, 1978)—इस अभिक्रिया में बेन्जीन ऐल्किल हैलाइड, ऐनीटिल क्लोराइड,  $\text{CO}_2$ , कार्बोनिल क्लोराइड, क्लोरोफॉर्मेटाइड आदि से क्रिया करके अनेकों गुरुत्पन्न बनाती है। यह अभिक्रिया निर्जल  $\text{AlCl}_3$  की उपस्थिति में कराई जाती है।

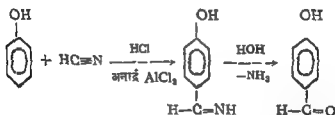




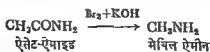
8 फ्रियर पुनर्विन्यास (Fries rearrangement) (राज०, 1974)—फेनिल ऐसीटेट को जब नाइट्रोबेन्जीन में घुले अनाद्र  $AlCl_3$  के साथ गरम करते हैं तो एस्टर का पुनर्विन्यास हो जाता है और आर्यों और पैरा हाइड्रॉक्सी ऐसीटोफिनोन बनते हैं।



9. गटरमैन अभिक्रिया (Gatterman's reaction)—जब फिनोल की HCN तथा HCl से निर्जल  $AlCl_3$  की उपस्थिति में अभिक्रिया कराई जाती है एवं प्राप्त मध्यवर्ती उत्पाद का जल-अपघटन कराया जाता है तो *p*-हाइड्रॉक्सी बेन्जैलिडहाइड बनता है। यह फार्मिलीकरण की एक उपयुक्त विधि है।

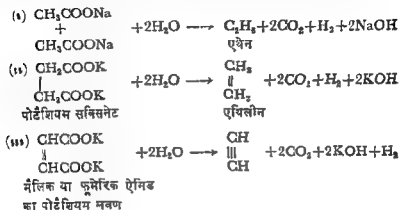


10. होफमैन ब्रोमऐमाइड अभिक्रिया (Hofmann's Bromamide reaction) (राज० पी०एम०टी०, 1974, 1976, 1978)—इस अभिक्रिया में ऐमाइड को, ब्रोमीन व कार्बिक धार के जलीय विलयन से क्रिया कराके एक ऐमीन में परिवर्तित किया जाता है, जिसमें कार्बन परमाणुओं की संख्या ऐमाइड में उपस्थित कार्बन के परमाणुओं की संख्या से एक कम होती है।



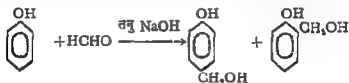
इस प्रकार ऐसेट-ऐमाइड, जिसमें दो कार्बन परमाणु हैं, मेथिल ऐमीन में परिवर्तित हो जाता है, जिसमें केवल एक कार्बन का परमाणु होता है। क्रियाविधि के लिए अध्याय 17 देखो।

11 कोल्बे की विद्युत्-अपघटनी अभिक्रिया (Kolbe's Electrolytic reaction) (राज० पी०एम०टी० 1978)—इस अभिक्रिया में कार्बोक्सिलिक एसिड के सोडियम या पोटेशियम लवण के जलीय विलयन का विद्युत्-अपघटन होने से हाइड्रोकार्बन्स बनते हैं। ये हाइड्रोकार्बन्स एनोड पर निष्कासित होते हैं।

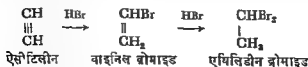


क्रियाविधि के लिए अध्याय 6 देखो।

12 लेडेरर मानसे अभिक्रिया (Lederer Mansasse reaction) (राज०, 1974)—इन क्रिया में फिनोन फॉर्मेलिन से कम ताप तथा तनु अम्ल या क्षार की उपस्थिति में अभिक्रिया कर आर्थो और पैरा हाइड्रॉक्सी बेन्जिल ऐल्कोहॉल का मिश्रण बने हैं।

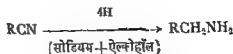


13 मार्कोनीकोफ का नियम (Markownikoff's rule) (राज० पी०एम०टी०, 1973 1975, 1977)—असंतृप्त हाइड्रोकार्बन्स, हाइड्रोजन हैलाइडों से इस प्रकार क्रिया करते हैं कि हैलोजेन अपने को उस कार्बन परमाणु से बांधता है जिसके पास कम हाइड्रोजन परमाणु होते हैं और इस प्रकार का संयोग मार्कोनीकोफ का नियम कहलाता है।

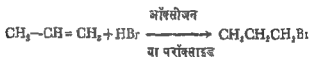


क्रियाविधि के लिए अध्याय 7—एल्कीन्स को देखो।

14. मेण्डिअस की अभिक्रिया (Mendius' reaction)—इस अभिक्रिया में, सोडियम और ऐल्कोहॉल से साइबानाइड, एक प्राथमिक ऐमीन में अपचित हो जाता है।



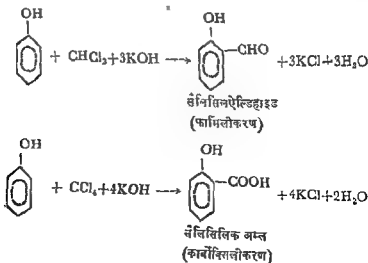
15 परॉक्साइड प्रभाव (Peroxide effect) (राज० पी०एम०टी०, 1977)—जब  $\text{HBr}$  किसी असंतृप्त यौगिक से ऑक्सीजन या परॉक्साइड की अनुपस्थिति में संयोग करता है तो संयोग मार्कोनिकोफ के नियमानुसार होता है। परन्तु यदि उपरोक्त दोनों में से कोई भी चीज उपस्थित होती है तो संयोग अपसामान्य (abnormal) होता है। जैसे,



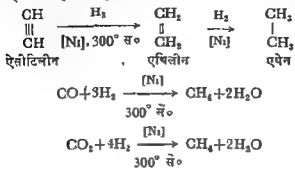
इन अपसामान्य व्यवहार का परॉक्साइड प्रभाव कहते हैं।

नोट— $\text{HCl}$  तथा  $\text{HI}$  परॉक्साइड की उपस्थिति में भी मार्कोनिकोफ नियम के अनुसार ही संयोग करते हैं। विधिविधि के लिए अध्याय 7 देखो।

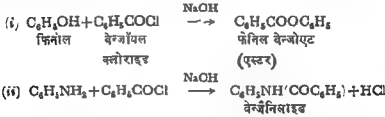
16 राइमर-टीमान अभिक्रिया (Reimer-Tiemann reaction)—इस अभिक्रिया में बेन्जीन वलय में फॉर्मिलीकरण व कार्बोक्सिलीकरण सरलता से हो जाता है। उदाहरणार्थ,



17. साबार्ते और सेन्डरेन्स की अभिक्रिया (Sabatier and Senderens reaction)—इस अभिक्रिया में हाइड्रोजन और पदार्थ की वाष्प को जब मूक विभाजित गर्म किए गए (300° से०) निकल उत्प्रेरक पर प्रवाहित किया जाता है, तब पदार्थ का अपचयन हो जाता है। उदाहरणार्थ,



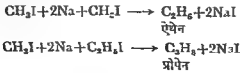
18. शॉट्टेन-बोमॉन की अभिक्रिया (Schotten-Baumann's reaction)—इस क्रिया में NaOH या KOH के सान्द्र विलयन की उपस्थिति में बेन्जॉयल क्लोराइड, हाइड्रॉक्सी यौगिकों या ऐमीनो यौगिकों से क्रिया करके एस्टर या एक प्रतिस्थापी ऐमाइड बनाता है।



19. विलियमसन संश्लेषण (Williamson's synthesis)—जब ऐल्किल हैलाइड्स को सोडियम ऐल्कोक्साइड्स के साथ गर्म करते हैं तो ईथर बनते हैं। उदाहरणार्थ,



20. वर्ट्स अभिक्रिया (Wurtz reaction) (राज० पी०एम०टी०. 1973, 1978; यू०पी० इन्टर, 1974)—इस अभिक्रिया में ऐल्किल हैलाइड्स, शुष्क ईथरीय विलयन में स्वच्छ धात्विक सोडियम से क्रिया करके सतृप्त हाइड्रोकार्बन्स के उच्चतर समजातीय यौगिक बनाते हैं।



क्रियाविधि के लिए अध्याय 6—एलेक्स को देखो।

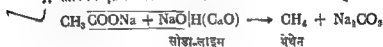


## परिचोदिका III

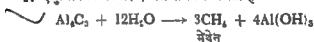
## क्या होता है जबकि

(What Happens When)

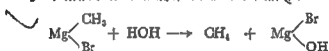
1. सोडियम ऐसीटेट को सोडा-लाइम के साथ गर्म किया जाता है।



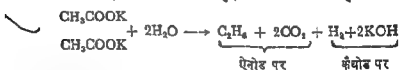
2. ऐलुमिनियम कार्बाइड, जल से क्रिया करता है।



3. मैग्नीशियम मेथिल ब्रोमाइड, जल से क्रिया करता है।

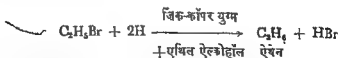


4. पोटैशियम ऐसीटेट विलयन का विद्युत् अपघटन किया जाता है।

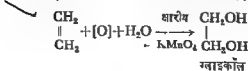


यह कोल्वे की अभिक्रिया कहलाती है।

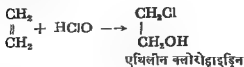
5. ऐल्कोहॉल की उपस्थिति में ऐथिल ब्रोमाइड की जिंक-कॉपर युग्म (couple) से क्रिया कराई जाती है।



6. एथिलीन क्षारीय  $\text{KMnO}_4$  विलयन में क्रिया करता है।

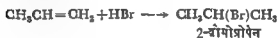


7. एथिलीन, हाइपोक्लोरास ऐसिड से क्रिया करता है।

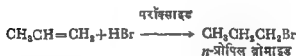


8. HBr प्रोपिलीन से परॉक्साइड की अनुपस्थिति या उपस्थिति में अभिक्रिया करती है। (राज० पी०एम०टी०, 1976)

(i) परॉक्साइड की अनुपस्थिति में मारकोनीकॉफ के अनुसार 2-ब्रोमोप्रोपेन बनता है।

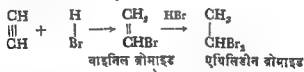


(ii) परॉक्साइड की उपस्थिति में *n*-प्रोपिल ब्रोमाइड बनता है।



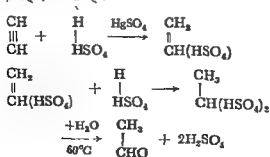
9. ऐसीटिलीन, HBr से क्रिया करती है।

✓ मार्कोनीकॉफ के नियम के अनुसार अभिक्रिया होती है।



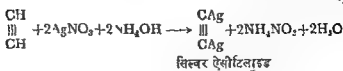
10. ऐसीटिलीन मर्क्यूरिक सल्फेट की उपस्थिति में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में से प्रवाहित की जाती है।

ऐसेट-ऐलिडहाइड बनता है।



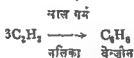
11. ऐसीटिलीन की अमोनियम सिल्वर नाइट्रेट से क्रिया कराई जाती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)



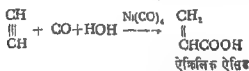
12. ऐसीटिलीन को लाल गर्म नलिका में से प्रवाहित किया जाता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)



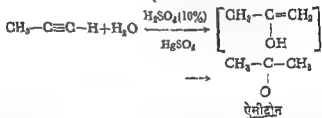
13. ऐसीटिलीन की निकल कार्बोनाइल की उपस्थिति में CO तथा जल से क्रिया कराते हैं।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)



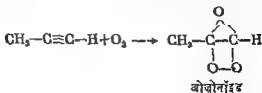
14. प्रोपाइन को  $\text{H}_2\text{SO}_4$  युक्त तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के घोल में प्रवाहित करते हैं।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)



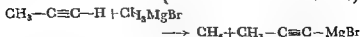
15. प्रोपाइन की ओजोन से अभिक्रिया कराकर क्रियाफल का जल-अपघटन कराया जाता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)



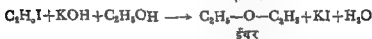
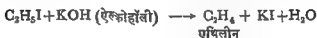
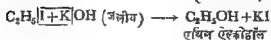
✓ 16. प्रोपाइन की मेथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड से क्रिया कराई जाती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)



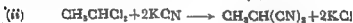
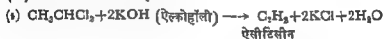
17. एथिल आयोडाइड जलीय और ऐल्कोहॉली कास्टिक पोटाश से क्रिया करता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

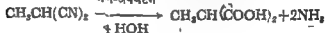


ऐल्कोहॉली KOH के साथ मुख्यतः दूसरी अभिक्रिया ईथर वासी होती है।

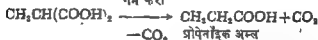
18. एथिलीडोन डाइक्लोराइड (i) ऐल्कोहॉली कास्टिक पोटाश, (ii) KCN तथा (iii) जिंक से क्रिया करता है।



जन-अपघटन

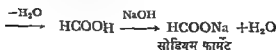
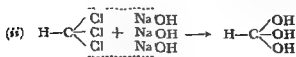
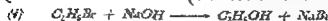


गर्म करो



19. (i) एथिल ब्रोमाइड और (ii) क्लोरोफॉर्म से कास्टिक सोडा क्रिया करता है।

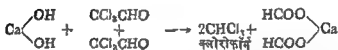
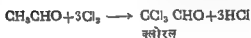
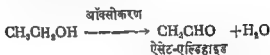
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)



- ✓ 20. क्लोरल को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम किया जाता है।  
क्लोरोफॉर्म बनता है।



21. एथिल ऐल्कोहॉल को विरजक चूर्ण के साथ गरम किया जाता है।



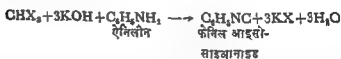
22. काल्दिक सारो की उपस्थिति में एथिल ऐल्कोहॉल, आयोडीन से क्रिया करता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)



23. क्लोरोफॉर्म (या आयोडोफॉर्म) की ऐल्कोहॉली सोदाश और कुछ बूँद ऐनिलीन से क्रिया कराई जाती है।

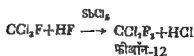
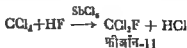
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, 1975, राज० पी०एम०टी०, 1975)



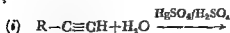
जहाँ  $\text{X} = \text{Cl}$  या  $\text{I}$

प्राथमिक ऐमीन्स के साथ-साथ हैलोफॉर्म का भी यह एक सूक्ष्म परीक्षण है।

24. कार्बन टेट्राक्लोराइड जब हाइड्रोजन पत्ताराइड से ऐन्डिमनी वेन्डा-क्लोराइड की उपस्थिति में क्रिया करता है।



25. नीचे दिए हुए रासायनिक समीकरणों को पूर्ण करते हुए संतुलित कीजिए ।

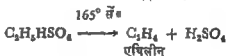
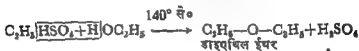
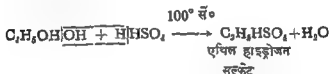


(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

(उत्तर—(i)  $RCH_2CHO$  (ii)  $CH_3CHBr_2$ )

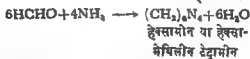
26. एथिल ऐल्कोहॉल से मल्लियूरिक एसिड किया करता है ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, राज० पी०एम०टी०, 1975)



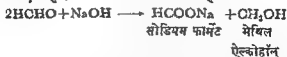
27. फॉर्मैलिन्हाइड, अमोनिया से किया करता है ।

(राज० पी०एम०टी०, 1974)



यह फॉर्मैलिन्हाइड की प्ररूपी अभिक्रिया है ।

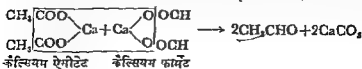
28. फॉर्मैलिन्हाइड  $NaOH$  से किया करता है ।



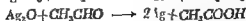
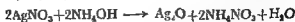
यह क्रिया कॅनिज़ारो-अभिक्रिया कहनाती है ।

29. कैल्सियम फॉर्मेट और कैल्सियम ऐसीटेट को शुष्क शर्मे किया जाता है ।

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

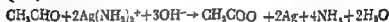


30. ऐसेटऐलिहाइड अमोनियामय  $\text{AgNO}_3$  के साथ गर्म किया जाता है।

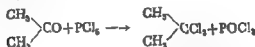


रजत दर्पण

चूँकि  $\text{AgNO}_3$  और  $\text{NH}_4\text{OH}$  के मिलाने से एक विनिय जटिल आयन  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  बनता है, इसकी वास्तविक आयनिक समीकरण निम्न प्रकार होती है :

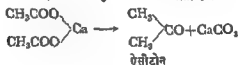


31. ऐसिटोन,  $\text{PCl}_5$  से किया करता है।



2, 2 डाइक्लोरो प्रोपेन

32. कैल्सियम ऐसीटेट को शुष्क गर्म किया जाता है।



ऐसिटोन

33 (अ) अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट को कार्बिक ऐसिड से किया कराई जाती है।



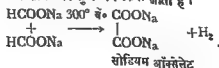
मुक्त हाइड्रोजन परमाणु की उपस्थिति के कारण कार्बिक ऐसिड अपचायक पदार्थ के रूप में किया करता है।

(ब) ऐसिटिक अम्ल को  $\text{LiAlH}_4$  से अभिक्रिया कराई जाती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, 1975)

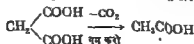


34 सोडियम फॉर्मेट को शुष्क गर्म किया जाता है।

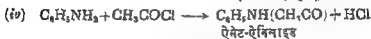
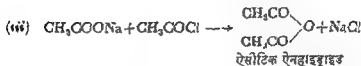
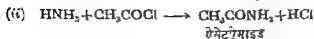
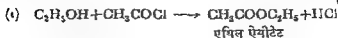


सोडियम ऑक्सलेट

35 मेलोनिक ऐसिड को उसके गलनांक से ऊपर गर्म किया जाता है।

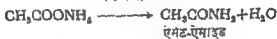


36. (i) एथिल ऐल्कोहॉल, (ii) अमोनिया, (iii) सोडियम ऐसीटेट, (iv) ऐनिमोन से: ऐसीटिक क्लोराइड क्रिया करता है।



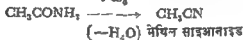
37. अमोनियम ऐसीटेट को शुष्क गर्म किया जाता है।

गर्म करो



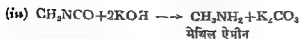
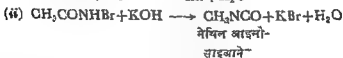
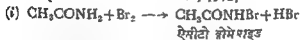
38. ऐसेट-ऐमाइड से फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड लिया जाता है।

$\text{PCl}_5$



39. ऐसेट-ऐमाइड की जोमीन और कार्बिक सोडा बिशयन के साथ क्रिया कराई जाती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, राज० पी०एम०टी०, 1975)



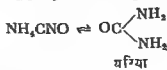
इन सब पदों को जोड़ने में :



उच्चतर गबातीय यौगिक से निम्न यौगिक बनाने की यह एक प्रमुख अभिक्रिया है।



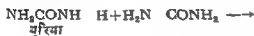
40 पोटेशियम साइआनेट और अमोनियम सल्फेट को गर्म किया जाता है।  
 $2\text{KCNO} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{CNO} + \text{K}_2\text{SO}_4$



विद्युद अकार्बनिक पदार्थों से कार्बनिक पदार्थ (यूरिया) बनाने के लिए यह एक प्रमुख अभिक्रिया है।

41 यूरिया को अकेले गर्म किया जाता है।

(राज० 1971; राज० पी०एम०टी०, 1975, उदयपुर, 1975)



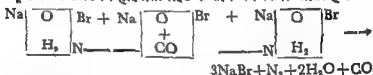
✓42 सान्द्र नाइट्रिक एसिड यूरिया के सतृप्त विलयन से क्रिया करती है।

(उदयपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

यूरिया नाइट्रेट बनाता है।

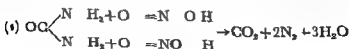


43 यूरिया को सोडियम हाइपोसोमाइट के साथ गर्म किया जाता है।

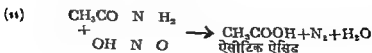


यह अभिक्रिया यूरिया में नाइट्रोजन के आक्सीकरण का एक साधन है।

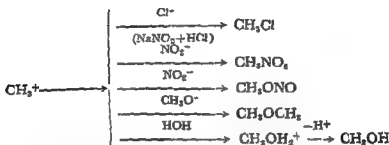
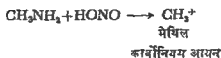
44 यूरिया एसिट ऐमाइड और मेथिल ऐमीन अलग अलग नाइट्रस एसिड से क्रिया करते हैं। (उदयपुर, 1975, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)



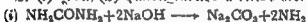
यूरिया



(iv) परिमाणात्मक मात्रा में नाइट्रोजन निकलती है तथा अनेको कार्बनिक पदार्थ, जैसे मेथिल ऐल्कोहॉल, नाइट्रो मेथेन, मेथिल नाइट्राइट, डाइमैथिल ईथर आदि बनते हैं।



45. (i) यूरिया, (ii) ऐसीटिल क्लोराइड से कास्टिक सोडा क्रिया करता है।

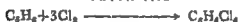


46. सूर्य के प्रकाश में बेन्जीन क्लोरीन से अभिक्रिया करती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

बेन्जीन हेक्साक्लोराइड बनाता है।

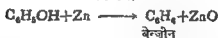
परार्धगती प्रकाश



47. फिनोल को ठिक धूल के साथ गर्म किया जाता है।

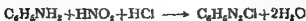
(राज० पी०एम०टी०, 1974, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

गर्म करो



48. ऐनिलीन नाइट्रस अम्ल से क्रिया करती है और उसके बाद  
-कराया जाता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

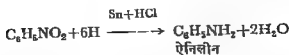


बेन्जीन डाइऐज़ोनियम

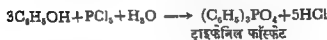
फिनोल

क्लोराइड

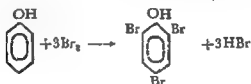
49. नाइट्रोबेन्जीन का अम्लीय माध्यम में अपचयन कराया जाता है।  
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)



50. फिनोल, फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड से किया करता है।



51. ब्रोमीन की फिनोल से किया कराई जाती है।



(इसे अवक्षेप)

52. नीचे दिए हुए रासायनिक समीकरणों को पूर्ण करते हुए सतुलित कीजिए

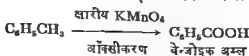


(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

[उत्तर (i) बेन्जीन, (ii)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ]

53. टालुईन को क्षारीय  $\text{KMnO}_4$  के साथ गर्म किया जाता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)



54. निम्नलिखित समीकरणों की पूर्ति और सतुलन कीजिए



- (b)  $\text{HCHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \dots$   
 (c)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{HCOOK} + \text{KI} + \dots$   
 (d)  $\text{RCONH}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KBr} + \text{RNH}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$   
 (e)  $\text{RNH}_2 + \text{KOH} \longrightarrow \text{RNC} + \text{KCl} + \dots$   
 (f)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CHCl}_3 \longrightarrow \dots$   
 (g)  $\text{HCOOH} + \dots \longrightarrow \text{POCl}_3 + \text{CO} + \dots$   
 (h)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HI} \longrightarrow \dots + \dots$   
 (i)  $\text{NH}_3\text{CONH}_2 + \text{NaOH} + \dots \longrightarrow \text{NaBr} + \dots + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \dots$

(राज० पी०एम०टी०, 1972)

- [उत्तर— (a)  $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$  (b)  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_4$  (c)  $\text{CHI}_3, \text{H}_2\text{O}$   
 (d)  $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$  (e)  $\text{CHCl}_3, \text{H}_2\text{O}$  (f)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CCl}_2$   
 (g)  $\text{PCl}_5, 2\text{HCl}$  (h)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (i)  $\text{Br}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ ]

55. निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिए :

- (i)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[250^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \dots$   
 (ii)  $\text{NH}_3\text{CONH}_2 + \text{HCl} + \text{NaNO}_2 \longrightarrow \dots$   
 (iii)  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5} \dots$   
 (iv)  $\text{CHCl}_3 + 3\text{Zn} + 3\text{HCl} \longrightarrow \dots$

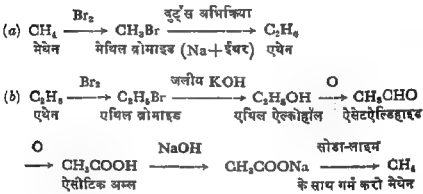
(राज० प्रथम वर्ष टी०जी०सी०, 1975)

- [उत्तर— (i)  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$  (ii)  $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 (iii)  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  (iv)  $\text{CH}_4 + 3\text{ZnCl}_2$ ]

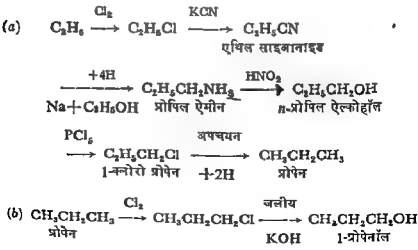
# कुछ प्रमुख रूपान्तरण

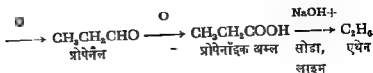
(Some Important Conversions)

- 1 मेथेन से एथेन और एथेन से मेथेन ।  
(राज० पी०एम०टी०, 1975; प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

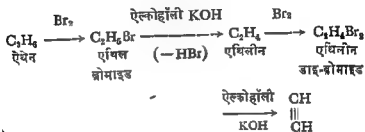


- 2 एथेन से प्रोपेन और प्रोपेन से एथेन

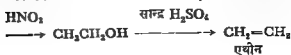
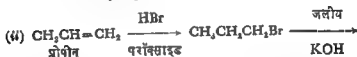
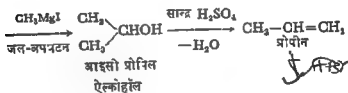
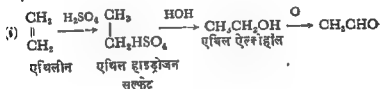




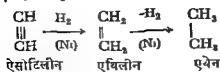
3. एयेन से एयितलीन और उसके बाद ऐसीदिलीन  
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)



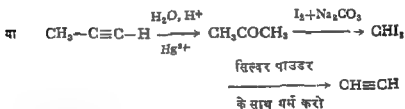
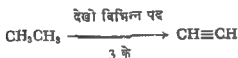
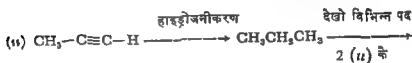
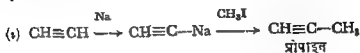
एथीन से प्रोपीन और प्रोपीन से एथीन



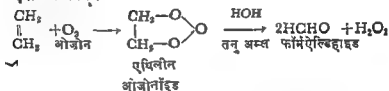
## 5. एथाइन से एथेन



## 6 एथाइन से प्रोपाइन और प्रोपाइन से एथाइन



## 7 एथीन से मेथेनॉल

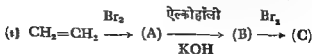


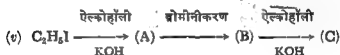
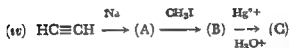
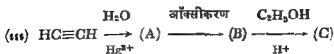
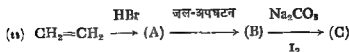
## 8 ऐसीटिक अम्ल से एथेन

(पी०एम०री०, 1971)



## 9. निम्न परिवर्तनों में कोष्ठक में दिए गए यौगिकों को पहचानो :—





(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

[उत्तर—(i) (A)  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ , (B),  $\text{CHBr}=\text{CH}_2$ , (C),  $\text{CHBr}_2-\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

(ii) (A),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ , (B),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , (C),  $\text{CHI}_3$

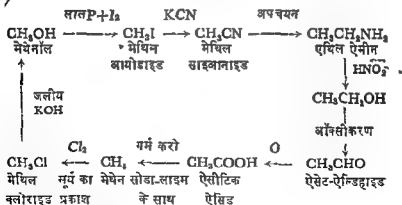
(iii) (A),  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , (B),  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (C),  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

(iv) (A),  $\text{HC}\equiv\text{CNa}$ , (B),  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ , (C),  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

(v) (A),  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; (B),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  (C),  $\text{C}_2\text{H}_5$ ]

10. मेथेनॉल से एथेनॉल और एथेनॉल से मेथेनॉल :

(राज० 1974; राज० पी०एम०टी०, 1974, 1978)

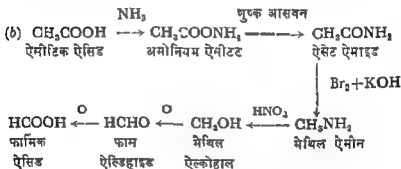
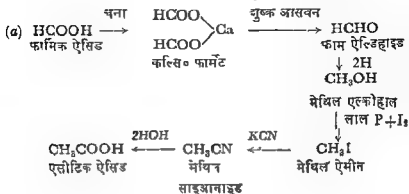


11. मेथेनॉल से मेथेन

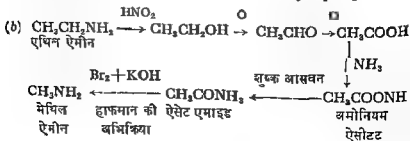
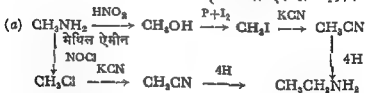




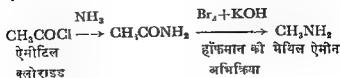
12 मेथनाइक अम्ल से एथनाइक अम्ल और एथनाइक अम्ल से मथनाइक अम्ल ।  
(राज० पी०एम०टी० 1971)



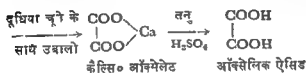
13 मेथिल ऐमीन से एथिल ऐमीन और एथिल ऐमीन से मेथिल ऐमीन  
(राज० पी०एम०टी० 1974 1975)



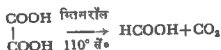
## 14 ऐसीटिल क्लोराइड से मेथिल ऐमीन ।



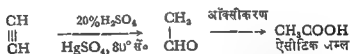
## 15. मेथेनाइक एसिड से ऑक्सेलिक एसिड । (राज० पी०एम०टी०, 1975)



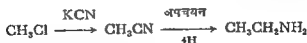
## 16 ऑक्सेलिक एसिड से मेथेनाइक एसिड । (राज० पी०एम०टी०, 1978)



## 17 एक ऐसीटिलीन से एक कार्बोक्सिनिक अम्ल ।



18 एक ऐल्किल हैलाइड से एक प्राथमिक ऐमीन जिसमें एक कार्बन परमाणु अधिक हो ।



इस प्रकार मेथिल क्लोराइड से, जिसमें एक कार्बन परमाणु है, एथिल-ऐमीन प्राप्त होता है जिसमें दो कार्बन परमाणु हैं ।

## 19. फॉर्मिक अम्ल से फॉर्मेटिडहाइड (पी०एम०टी०, 1974)



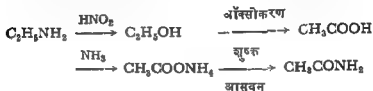
20 एक ऐल्कोहॉल से एक दूसरे ऐल्कोहॉल में जिसमें एक कार्बन परमाणु अधिक हो। देखो 10।

21 एक ऐसिड क्लोराइड से एक प्राथमिक ऐमीन। देखो 14।

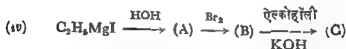
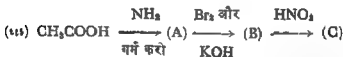
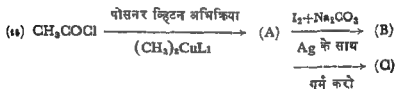
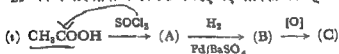
22 एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल से एक डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल। देखो 15।

23 एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल से उसके उच्च सजात में। देखो 12 (d)

24 एथिल ऐमीन से ऐसेट ऐमाइड। (राज० पी०एम०टी०, 1971)



25 निम्न परिवर्तनों में कोष्ठक में दिए गए यौगिकों को पहचानो :



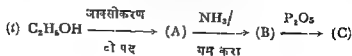
[उत्तर—(i) (A),  $\text{CH}_2\text{COCl}$ , (B),  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , (C),  $\text{CH}_3\text{COOH}$

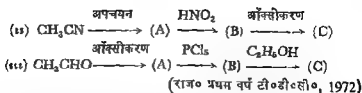
(ii) (A),  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , (B),  $\text{CHI}_3$ , (C),  $\text{C}_2\text{H}_5$

(iii) (A),  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ , (B),  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ , (C),  $\text{CH}_3\text{OH}$

(iv) (A),  $\text{C}_2\text{H}_6$ , (B),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , (C),  $\text{C}_2\text{H}_4$ ]

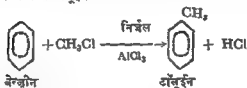
26 निम्न में A, B व C उत्पादों को ज्ञात कीजिए —



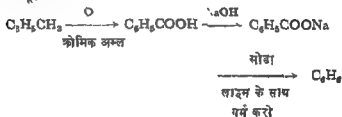


- [उत्तर—(i) (A),  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (B),  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ , (C),  $\text{CH}_3\text{CN}$   
 (ii) (A),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ , (B),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , (C),  $\text{CH}_3\text{CHO}$   
 (iii) (A),  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (B),  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , (C),  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ]

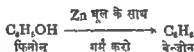
27 बन्जोन से टॉलूईन।



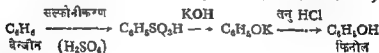
28 टॉलूईन से बेन्जोन।



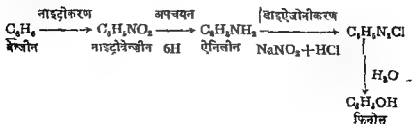
29 फिनोल से बेन्जोन।



30 बेन्जोन से फिनोल। (राज० पी०एम०टी०, 1975, 1978)

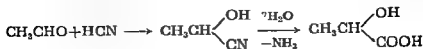


अथवा

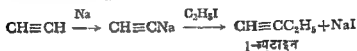


31 एक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन से उसके हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न में । देखो 30 ।

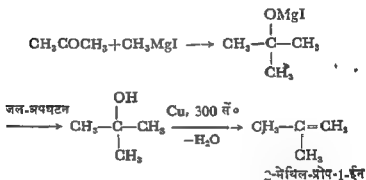
32 ऐसेटऐलिहाइड से लेक्टिक अम्ल (राज०, 1974)



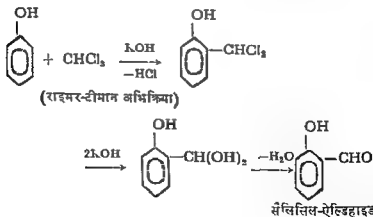
33 एथाइन से 1-ब्यूटाइन (राज०, 1974)



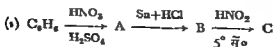
34 ऐसीटोन से 2-मेथिल-1 प्रोपीन

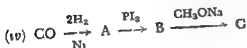
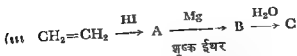
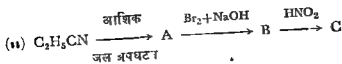


35 फिनोल से सैलिसिल ऐलिहाइड (राज०, 1974)



36 निम्न अभिक्रिया-अनुक्रमों में A, B और C योगिकों के नाम बताइए :

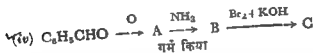
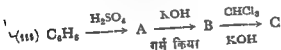
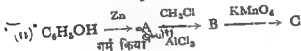
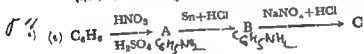




(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

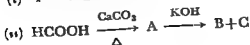
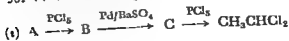
- [उत्तर—(i) A,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , B,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , C,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$   
 (ii) A,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$ , B,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ; C,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
 (iii) A,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , B,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ , C,  $\text{C}_2\text{H}_6$   
 (iv) A,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , B,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ]

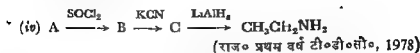
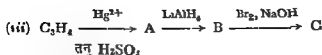
निम्न अभिक्रिया-अनुक्रमों में A, B और C के नाम बताइए —



- [उत्तर—(i) A,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , B,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , C,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$   
 (ii) A,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , B,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , C,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$   
 (iii) A,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ , B,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CHO}$  (बॉर्षी)  
 (iv) A,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , B,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ , C,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ]

38. निम्न अभिक्रिया अनुक्रमों में A, B और C को पहचानिए :—





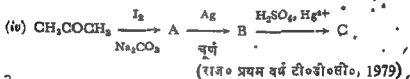
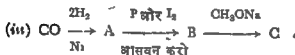
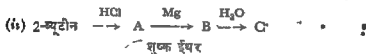
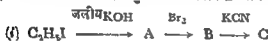
[उत्तर—(i) A,  $CH_3COOH$  ; B,  $CH_3COCl$  , C,  $CH_3CHO$

(ii) A,  $HCHO$  , B,  $CH_3OH$  , C,  $HCOOH$

(iii) A,  $CH_3COCH_3$  ; B,  $CH_3CH(OH)CH_3$  ; C,  $CHBr_3$

(iv) A,  $CH_3OH$  , B,  $CH_3Cl$  , C,  $CH_3CN$ ]

39. निम्न अभिक्रिया अनुक्रमों से उत्पाद B और C को पहचानिए :—



[उत्तर—(i) B,  $C_2H_5Br$  ; C,  $C_2H_5CN$

(ii) B,  $\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} C (MgCl)$  , C,  $C_4H_{10}$

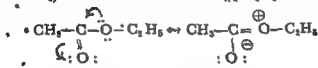
(iii) B,  $CH_3I$  ; C,  $CH_3-O-CH_3$

(iv) B,  $CH \equiv CH$  ; C,  $CH_3CHO$ ]

## समझाओ कि क्यों?—

1. ऐसीटोन  $\text{HCN}$  के साथ योगात्मक अभिक्रिया देता है, एथिल ऐसीटेट नहीं। (राज० पी०एम०टी०, 1975)

ऐसीटोन के अणु में कार्बोनिल समूह होने के कारण यह  $\text{HCN}$  से अभिक्रिया कर न्यूक्लियोफिलिक योगात्मक योगिक बनाता है। एथिल ऐसीटेट में अनुनाद (जो निम्न दर्शात है) के कारण स्वतन्त्र कार्बोनिल समूह नहीं होता।



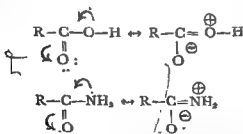
ऐसीटोन का अणु अनुनाद नहीं दर्शाता।

2. कार्बोक्सिलिक अम्ल न छो ऑक्सिम बनाते हैं और न ही कार्बोनिल

समूह के अन्य गुण दर्शाते हैं यद्यपि उनकी संरचना  $\text{RC}(=\text{O})\text{OH}$  है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1976, 1979; राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

जैसा प्रश्न 1 में बताया गया है एस्टर्स की ही भांति ऐसिड और उनके ऐमाइड भी अनुनाद दर्शाते हैं और इसी से उनके अणुओं में स्वतन्त्र कार्बोनिल समूह नहीं होता।



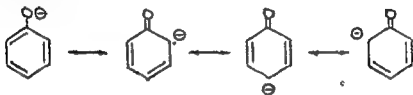
3. एबेनॉल फिनोल की अपेक्षा कम अम्लीय होता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1976, 1977;

राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

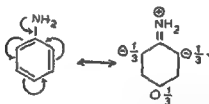


फिनोल अम्लीय होता है जबकि ऐल्काहॉल उदासीन होता है। इसका कारण यह है कि ऐल्काहॉल का ऐल्काक्साइड आयन ( $RO^-$ ) अनुनाद नहीं दर्शाता है अतः इसमें स्थायित्व नहीं आ पाता। फिनोन में फिनाक्साइड आयन के ऋणावेश का अनुनाद के कारण प्रस्थानीकरण हो जाता है। इसके फलस्वरूप फिनाक्साइड आयन स्थायी हो जाता है और प्रोटॉन सरलता से निष्कासित हो जाता है (अम्लीय गुण)।



#### 4. ऐनिलीन अमोनिया से कम क्षारकीय है।

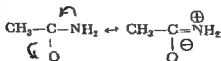
इसका कारण यह है कि ऐनिलीन अनुनाद दर्शाता है जबकि अमोनिया नहीं। अनुनाद के फलस्वरूप ऐनिलीन के नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म कम उपलब्ध होता है अतः इसे कम क्षारकीय बनाता है।



#### 5. एथिल ऐमीन क्षारकीय होती है जबकि ऐसेट ऐमाइड उदासीन।

(राज० पो० एम० टी० 1977, प्रथम वर्ष टी० डी० सी०, 1979)

इसे भी अनुनाद की सहायता से समझाया जा सकता है। यहाँ ऐसेटऐमाइड अनुनाद दर्शाता है जबकि एथिल ऐमीन नहीं। अनुनाद के कारण ऐसेटऐमाइड के नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म सरलता से उपलब्ध नहीं होता जबकि एथिल ऐमीन के नाइट्रोजन परमाणु पर यह उपलब्ध है अतः यह क्षार की भाँति कार्य करती है।

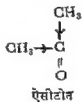
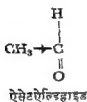


(नाइट्रोजन पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म नहीं होने के कारण अणु उदासीन होता है।)

## 6 ऐसीटोन ऐंसेटऐलिडहाइड से कम क्रियाशील है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

इसे प्रेरणिक प्रभाव के आधार पर समझाया जा सकता है। जब भी कोई ऐल्किल समूह (+I समूह) कार्बोनिल समूह से सलग्न होता है तो कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश कम हो जाता है। अतः उस पर न्यूक्लियोफिल का आक्रमण कम तीव्रता से होता है और इसीलिए ऐसे पदार्थ कम क्रियाशील होते हैं। कार्बोनिल समूह से जितने ही अधिक +I समूह सलग्न होंगे उतना ही योगिक कम क्रियाशील होगा। ऐंसेटऐलिडहाइड और ऐसीटोन में प्रेरणिक प्रभाव नीचे दर्शाए गए हैं —

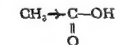


उपरोक्त आधार पर स्पष्ट है कि ऐंसेटऐलिडहाइड ऐसीटोन की अपेक्षा अधिक सक्रिय होता है।

## 7 ऐसीटिक अम्ल फॉर्मिक अम्ल की तुलना में दुर्बल अम्ल है।

(राज० पी०एम०टी०, 1977, प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

चूँकि ऐसीटिक अम्ल में मेथिल समूह (+I समूह) उपस्थित होता है अतः उसके अणु में प्रोटॉन के निष्कासन की प्रवृत्ति कम हो जाती है, जिसके फलस्वरूप यह कम अम्लीय गुण दिखाता है। फॉर्मिक अम्ल का अणु कोई प्रेरणिक प्रभाव नहीं दर्शाता। अतः यह ऐसीटिक अम्ल से अधिक अम्लीय है।



(+I प्रभाव उपस्थित)



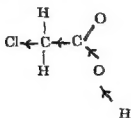
(कोई प्रेरणिक प्रभाव नहीं)

8. क्लोरोऐसीटिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा अधिक प्रबल अम्ल होता है जबकि क्लोरामोन अमोनिया की तुलना में दुर्बल बेस होता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1979)

क्लोरोऐसीटिक अम्ल में क्लोरिन परमाणु के -I प्रभाव के कारण C—Cl बन्ध का इलेक्ट्रॉन मुक्त क्लोरिन के अधिक समीप आ जाता है जिसके कारण

कार्बोक्सिल समूह का हाइड्रोजन सरलता से प्रोटान के रूप में निकल जाता है। और इसी में क्लोरोऐसीटिक अम्ल प्रबल अम्ल की भाँति कार्य करता है।



बेसों में ठीक इसके विपरीत होता है जहाँ —I समूह की उपस्थिति से क्षारक के क्षारकीय गुण कम हो जाते हैं।



(—I प्रभाव के कारण नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म कम उपलब्ध है अतः कम क्षारकीय है।)



(कोई प्रेरणिक प्रभाव नहीं होने के कारण नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक उपलब्ध होते हैं अतः अधिक क्षारकीय है।)

9.  $\text{RNH}_2$  की बसिक प्रकृति  $\text{NH}_3$  की तुलना में अधिक होती है। यदि R एक ऐल्किल ग्रुप है तो, और यदि R ऐरिल ग्रुप है तो यह कम बेसिक होगा।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976, 1979, राज० पी०एम०टी०, 1979)

ऐल्किल समूह +I प्रभाव दर्शाता है अतः ऐल्किल ऐमीन में नाइट्रोजन परमाणु पर अमोनिया की अपेक्षा एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक उपलब्ध होता है। इसी कारण ऐल्किल ऐमीन अधिक क्षारकीय होता है।

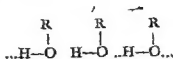


यदि R कोई ऐरिल समूह है तो अनुनाद के कारण जैसा प्रश्न 4 में भी बताया गया है। नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म कम उपलब्ध होगा। अतः ऐरोमैटिक ऐमीन, जैसे ऐनिलीन कम क्षारकीय होगा।

10. ऐल्कोहॉल्स के स्वयन्ताक उनके समान अणुभार वाले सघन ऐल्किल हैलाइड, ईथर या हाइड्रोकार्बन के स्वयन्ताकों से अधिक होते हैं।

(राज० पी०एम०टी०, 1979)

इसका कारण यह है कि ऐल्कोहॉल्स में हाइड्रोजन बन्धन के कारण संगुणन होता है। उदाहरणार्थ



अतः इसके वाष्पन के लिए उपस्थित हाइड्रोजन बन्धों को तोड़ने के लिए अतिरिक्त ऊर्जा की आवश्यकता होती है। विकलन हाइड्रोजन बन्धों द्वारा संगुणन से अणुभार बढ़ जाता है और वाष्पशीलता कम हो जाती है, जिससे बवधनांक बढ़ जाते हैं।

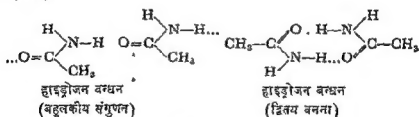
ऐल्किल हैनाइड्स, ईथर्स और हाइड्रोकार्बनों में हाइड्रोजन बन्धन नहीं पाया जाता।

11. मेथिल ऐमीन एथेन से कम वाष्पशील होती है यद्यपि इनके अणु भार लगभग समान हैं।

इसका कारण यह है कि ऐमीन्स में हाइड्रोजन बन्धन ( $\text{N}-\text{H} \dots \text{N}$ ) के कारण संगुणन होता है। संगुणन के फलस्वरूप वाष्पशीलता कम हो जाती है और बवधनांक बढ़ जाते हैं। एथेन में हाइड्रोजन बन्धन नहीं होने के कारण संगुणन नहीं होता।

12. कम अणु भार वाले ऐमाइड्स के बवधनांक अपेक्षाकृत अधिक होते हैं।

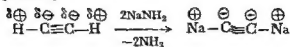
इसका कारण भी हाइड्रोजन बन्धन के कारण ऐमाइड के अणुओं में संगुणन का होता है।



13. एथाइन, एथीन या एथेन के अपेक्षा अधिक अम्लीय है।

एथाइन में कार्बन परमाणु पर  $sp$  सक्रमण (50%  $s$  लक्षण व 50%  $p$  लक्षण) है जबकि एथीन में कार्बन परमाणु  $sp^2$  सक्रमण (33%  $s$  लक्षण) और एथेन में कार्बन परमाणु पर  $sp^3$  सक्रमण (25%  $s$  लक्षण) है।  $s$  ऑर्बिटल के गोलाकार होने के कारण इन्हें नाभिक दृढ़ता से पकड़े रहता है जबकि  $p$  ऑर्बिटल डम्बल आकृति के कारण नाभिक से इस दृढ़ता में नहीं जुड़े रहते। एथाइन में अधिक  $s$  लक्षण के कारण  $\text{C}-\text{H}$  बन्ध के इलेक्ट्रॉन कार्बन परमाणु की ओर अधिक

स्थानान्तरित हो जाते हैं जिसके फलस्वरूप  $C-H$  बन्ध अधिक ध्रुवीय हो और उसका हाइड्रोजन परमाणु प्रबल क्षार, जैसे, सोडामाइड से क्रिया कर  $CH_3$  से विस्थापित हो जाता है।



14  $S_N^2$  अभिक्रिया में  $C_2H_5I$ ,  $C_2H_5Cl$  की अपेक्षा  $KCN$  के प्रति अधिक क्रियाशील है।

1 इसका कारण यह है कि एथिल आयोडाइड में  $C-I$  बन्ध इतना शक्तिशाली नहीं होता जितना कि एथिल क्लोराइड में  $C-Cl$  बन्ध। इसके अतिरिक्त  $I^-$ ,  $Cl^-$  की तुलना में अधिक स्पर्श होता है चूंकि ऋणावेश बड़े आयन पर फैला रहता है।

15 एथिल ईथर जल में अविलेय है जबकि सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में विलेयशील है।

ईथर सान्द्र अम्लों के साथ आक्सोनियम यौगिक बनाता है। ये आक्सोनियम यौगिक अधिक ध्रुवीय होने के कारण ध्रुवीय अम्लों में विलेय होते हैं। इसके अतिरिक्त जल और ईथर की क्षारकता लगभग समान होती है। अतः यदि जल का मात्रा अधिक होती है तो वह अम्ल के लिए ईथर से प्रतियोगिता करेगा और ऐनों करने में ईथर को विलयन में से पृथक् कर देगा।

